N° d'ordre :

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Raymond SERVAGE

SUJET

Étude du comportement des membranes échangeuses d'ions du type polystyrène-sulfonate en présence de différents cations

---

Soutenue le 26 Mars 1973 devant la Commission d'Examen

JURY

M. G. CAUQUIS — *Président*

M. E. SELEGNY
M^me^ M. RINAUDO
M. A. CORNU
— *Examinateurs*

N° d'ordre :

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Raymond SERVAGE

SUJET

Étude du comportement des membranes échangeuses d'ions du type polystyrène-sulfonate en présence de différents cations

---

Soutenue le 26 Mars 1973 devant la Commission d'Examen

JURY

M. G. CAUQUIS — *Président*

M. E. SELEGNY
M^me^ M. RINAUDO
M. A. CORNU — *Examinateurs*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544319_0041

MM.	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Mle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Seméiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	HANO JUN-ICHI	Mathématiques Pures
	STEPHENS Michaël	Mathématiques Appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BEAUDOING André	Pédiatrie
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GERMAIN Jean Pierre	Mécanique
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	DE ROUGEMONT Jacques	Neurochirurgie
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides

MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Francis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
	LACOUME Jean-Louis	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie Organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du Solide
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mle	PIERY Yvette	Biologie animale

MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RENAUD Maurice	Chimie
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
	SIDNEY STUARD	Mathématiques Pures
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Fait le 30 Mai 1972

A la mémoire de Monsieur BRIERE,

tragiquement disparu avant l'aboutissement de ce travail.

Ce travail a été effectué au Service de Chimie Analytique du Centre d'Etudes Nucléaires de GRENOBLE : je remercie son Chef, Monsieur CORNU d'avoir accepté de faire partie du Jury.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur CAUQUIS qui a bien voulu me faire l'honneur de présider ce jury.

Que Monsieur SELEGNY, Professeur à la Faculté des Sciences de ROUEN, soit assuré de ma profonde gratitude pour s'être intéressé à ce travail en cours de réalisation.

Je remercie particulièrement Madame RINAUDO pour la bienveillante attention qu'elle y a porté.

Le sujet de cette étude m'a été proposé par Monsieur CORPEL, Chef du Service de Chimie Appliquée du Centre d'Etudes Nucléaires de CADARACHE je l'en remercie vivement.

Que Monsieur MAUREL, du Service de Chimie Appliquée de CADARACHE soit assuré de ma profonde reconnaissance pour sa grande disponibilité et son soutien permanents.

A Monsieur HUART et au personnel du laboratoire de chimie (zone active en particulier), j'adresse mes remerciements pour l'aide matérielle et morale.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITRE I GENERALITES SUR LES PROPRIETES DES MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS

INTRODUCTION ..... p. 3

I - PROPRIETES DE LA MEMBRANE EN L'ABSENCE DE COURANT ELECTRIQUE

a - Capacité d'échange ..... p. 5

b - Gonflement ..... p. 5

c - Echange d'ions : équilibre membrane-solution ..... p. 6

d - Cinétique d'échange ..... p. 8

e - Equilibre de DONNAN ..... p. 8

f - Nombre de transport ..... p. 10

- Choix d'une méthode

- Définition des différents potentiels

II - CONSEQUENCES DE LA PRESENCE D'UN GRADIENT DE POTENTIEL ELECTRIQUE SUR LA MEMBRANE

a - Conductivité ..... p. 15

- Choix d'une méthode

- Avantages de la méthode choisie

b - Relation DONNAN-KOHLRAUSCH ..... p. 19

c - Précipitation de cations et polarisation électrique .. p. 20

III - APPROCHE THEORIQUE DU MECANISME DE LA MIGRATION DES IONS .. p. 21

CHAPITRE II ETUDE EXPERIMENTALE DU COMPORTEMENT DE LA MEMBRANE EN PRESENCE DE DIFFERENTS CATIONS ET D'UN CERTAIN NOMBRE DE COUPLES DE CES MEMES CATIONS

INTRODUCTION ..... p. 23

I - CAPACITE D'ECHANGE - MESURES D'EPAISSEURS ..... p. 25

II - CONDUCTIVITES

a - Description du dispositif expérimental ..... p. 26

b - Résultats expérimentaux et discussion ..... p. 30

- Membrane sous la forme d'un seul cation ..... p. 30

- Membrane sous la forme de deux cations ..... p. 34

c - Précision des résultats ..... p. 39

III - NOMBRES DE TRANSPORT ..... p. 41
a - Description du dispositif expérimental ..... p. 41
b - Résultats expérimentaux et discussion ..... p. 42
c - Fiabilité des résultats de détermination de nombres de transport ..... p. 45

IV - GONFLEMENT ..... p. 48
- Gonflement de la membrane lorsqu'elle est sous la forme d'un seul cation ..... p. 48
- Gonflement de la membrane lorsqu'elle est sous la forme de deux cations ..... p. 52
V - ELECTROLYTE ABSORBE ..... p. 53
VI - CONCLUSIONS ..... p. 57
a - Gonflement et électrolyte absorbé ..... p. 57
b - Mobilités des ions ..... p. 58
c - Contribution des différents ions contenus dans le membrane au transport du courant
d - Synthèse des résultats expérimentaux ..... p. 64
e - Conséquences pratiques ..... p. 65

CHAPITRE III UTILISATION DE LA MEMBRANE DANS LE CAS DE UO_2^{2+} et Th^{4+}

INTRODUCTION ..... p. 67
I - CINETIQUE D'ECHANGE ET EQUILIBRE ENTRE LA SOLUTION ET LA MEMBRANE POUR LE CATION Th^{4+} ..... p. 68
II - CINETIQUE D'ECHANGE ET EQUILIBRE ENTRE LA SOLUTION ET LA MEMBRANE POUR LE COUPLE UO_2^{2+} et Th^{4+} ..... p. 69
III - CONCENTRATION DES CATIONS DANS LE MEMBRANE ET ACIDITE DE LA SOLUTION D'EQUILIBRE ..... p. 71
IV - DIALYSE DU COUPLE UO_2^{2+} - Th^{4+} ..... p. 72
V - ELECTRODIALYSE DES CATIONS UO_2^{2+} ET Th^{4+}
a - Electrodialyse de Th^{4+} ..... p. 73
b - Electrodialyse du couple UO_2^{2+} - Th^{4+} ..... p. 75
c - Empoisonnement ..... p. 76

CONCLUSIONS

INTRODUCTION

Les membranes échangeuses d'ions, allient les propriétés d'une barrière susceptible de séparer par exemple deux solutions d'un même sel ou de plusieurs sels à des concentrations différentes, à celles d'une résine capable d'opérer une sélection au sein du liquide dans lequel elles sont plongées.

Les caractéristiques de base de ces membranes sont liées aux propriétés des résines échangeuses d'ions qui en sont un des principaux constituants. Un certain nombre d'auteurs traitent ce sujet : TREMILLON (I), HELFFERICH (2) KUNIN (3), entre autres.

Leurs caractéristiques essentielles, à savoir :
résistance mécanique, résistance à la température, gonflement, épaisseur, conductance, capacité d'échange, sélectivité, transport d'eau, etc... sont déterminées par des procédés classiques avant utilisation : ainsi MAUREL et BARTHELEMY (4) ont testé un certain nombre de membranes : IONAC, AMF, NEPTON, AMBERPLEX, SELEMION, NEOSEPTA, SCRION, PERMAFLEX, toutes fabriquées industriellement, du type polystyrène sulfoné, hétérogènes.

Récemment, un certain nombre de voies ont été ouvertes à l'étude de tels matériaux : empoisonnement, par DE KOROSY (5) ; polarisation, par BOURDILLON (6) ; influence de la température sur les nombres de transport, par BOULOT (7) ; conductivités sous différentes formes ioniques, par KORNGOLD (8) ; électroosmose, par DE MARTY (9) ; caractéristiques en milieu anhydre, par BRIERE (10) et Richard A. WALLACE et Coll. (II).

D'une manière générale, il n'existe pas d'étude de ces membranes en équilibre simultanément avec deux sels de valences identiques ou différentes.

De même, il existe peu d'études réalisées sur un même type de membrane en présence d'un grand nombre de cations très différents les uns des autres.

Or, les caractéristiques essentielles de ce matériau échangeur, conductivité et sélectivité en particulier, sont étroitement liées au cation présent. De plus, ces caractéristiques sont modifiées parfois d'une manière importante du fait de la présence de tel ou tel autre cation.

La précipitation de cations par électrodialyse (élimination de H^+ qui se décharge à la cathode) et le dessalement par électrodialyse (48), (66), sont des exemples d'application des membranes ioniques où, pratiquement on s'intéresse principalement au comportement "global" de tous les ions présents. Le comportement de chacun et leurs interactions réciproques y sont mal connus. De plus, les modèles théoriques représentant la migration des ions dans les cas simples (cations monovalents), sont très nombreux et controversés (57), (58).

Pour caractériser les membranes et prévoir leur comportement ou les confronter avec des modèles, des déterminations expérimentales doivent être réalisées indépendament et confrontées: en conditions d'équilibre de partage pour connaître la répartition des ions et les affinités ; avec application de champ électrique pour obtenir des informations sur les propriétés de transport.

En outre, pour étudier des formes mixtes, ces déterminations doivent être réalisées en comparaison avec des formes monoioniques.

L'incertitude sur les synthèses de membrane exige que l'on reprenne ces déterminations pour chaque nouvelle membrane rencontrée et seules les expériences faites par série restent quantitativement comparables.

Nous nous proposons donc de préciser les comportements particuliers d'une membrane cationique (RHONE POULENC 67 890 Po) en présence d'un ou de deux cations de charges identiques ou différentes à travers une étude classique de déterminations de conductivités, de gonflement, de nombres de transport et de quantité d'électrolyte absorbé. A titre comparatif, nous avons effectué aussi quelques déterminations sur un type de membrane équivalent : (PERMAFLEX C 20). Ces essais statiques sont complétés par des essais dynamiques d'électrodialyse dans certains cas particuliers.

Cette étude conduit à expliquer les variations de sélectivité et de conductivité des membranes échangeuses d'ions lorsqu'elles sont utilisées en électrodialyse variations qui, si elles sont importantes sont caractéristiques d'un "empoisonnement" De plus, elle nous permet de montrer la difficulté rencontrée à l'élaboration d'un modèle théorique permettant une bonne représentation de la migration des ions.

Le premier chapitre décrit les principes d'études qui permettent de caractériser les membranes et que nous serons amenés à utiliser et à discuter par la suite.

Le deuxième chapitre est consacré à leur étude expérimentale lorsqu'elles sont en équilibre avec la solution environnante, ceci pour les cations suivants : H^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Ba^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, UO_2^{2+}, Th^{4+}, et pour les couples : Na^+-Ba^{2+}, Na^+-Mn^{2+}, K^+-Na^+, Ba^{2+}-Al^{3+}, Ca^{2+}-Mg^{2+}, Ca^{2+}-Ba^{2+}, Ca^{2+}-Al^{3+}, Na^+-Al^{3+}.

Dans le troisième chapitre, nous nous sommes proposés de réaliser une application de l'étude expérimentale qui précède en nous intéressant en particulier à la migration des cations UO_2^{2+} et Th^{4+} en dynamique (électrodialyse).

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES PROPRIETES DES MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS

INTRODUCTION

Le milieu membranaire est représenté par une membrane, constituée en majorité par de la résine échangeuse d'ions, en contact avec une solution. Ses propriétés seront donc liées aux propriétés de cette résine. Des échanges ont lieu en permanence entre la membrane et la solution environnante, qui tendent vers un équilibre. Pour un échangeur cationique et un cation A par exemple, on a :

$$(A)_s \rightleftarrows (A)_m$$

s = solution d'équilibre
m = membrane
A = cation compensateur

Si plusieurs cations sont présents dans la solution, ils participent tous à la réalisation de l'équilibre. D'autre part de l'électrolyte, et donc des anions (appelés co-ions), pénétre aussi dans l'échangeur.

Ces conditions d'utilisation (en équilibre avec la solution) sont des conditions d'utilisation "courante". Il existe un domaine "particulier" : le domaine anhydre (10-11) où les caractéristiques du milieu membranaire sont profondément modifiées.

Afin de préciser la morphologie de ce milieu, nous allons décrire le mode de fabrication de la membrane.

Celles que nous avons utilisées sont des membranes hétérogènes préparées à partir d'une résine échangeuse d'ions et d'un liant.

La résine est constituée par un copolymère de styrène et de divinylbenzène ; le greffage des groupements fonctionnels SO_3^- est effectué sur ce composé. Le styrène a pour effet de provoquer la formation de chaînes polymérisées allongées, tandis que l'introduction de divinylbenzène provoque l'apparition de ramifications, et le pontage des diverses chaines linéaires.

Le liant peut être constitué par du polyéthylène, du caoutchouc naturel ou synthétique et des polymères vinyliques.

La membrane que nous avons étudiée est constituée par une résine échangeuse d'ions et des copolymères chlorure de vinyle - maléate d'alcoyle.

La technique consiste à broyer et à mélanger résine et liant, et à étirer l'ensemble sous forme de feuille par pression à 120°C ; une trame est insérée à l'intérieur du film résine-liant (celui-ci peut être pris en sandwich entre deux trames). Ces trames, appelées encore armatures, sont constituées par du "Tergal" (le polypropylène est utilisé mais il présente l'inconvénient d'avoir un coefficient de dilatation assez élevé).

I - PROPRIETES DE LA MEMBRANE EN L'ABSENCE DE COURANT ELECTRIQUE

Le comportement du milieu membranaire est défini par approches successives au moyen d'un certain nombre de critères. Chacun d'eux est caractéristique d'un aspect particulier ; l'ensemble de ces aspects doit permettre de mieux définir le milieu dans lequel évoluent les ions.

On a coutume de considérer "capacité d'échange" et "gonflement" comme deux caractéristiques intrinsèques du matériau échangeur. En conséquence, nous les définirons en premier.

a - Capacité d'échange

La membrane comporte un certain nombre de groupements SO_3^- fixes par unité de poids sec, de surface ou de volume d'eau de gonflement. Chacun de ces groupements est capable de fixer un cation monovalent (contre-ion). On peut donc définir la capacité d'échange ainsi : nombre de sites fixes par unité de poids sec, de surface ou de volume d'eau de gonflement, susceptibles de fixer un nombre équivalent de contre-ions monovalents.

b - Gonflement

De l'eau pénètre dans l'échangeur et le gonfle. Les molécules d'eau solvatent les groupements sulfoniques : ceux-ci, acides forts, sont complètement ionisés (les SO_3^-, attachés par covalence sur les chaines macromoléculaires ne sont pas mobiles).
Le gonflement dépend de la porosité de la résine c'est-à-dire de son taux de pontage.

Remarques : En fait, comme nous le constaterons, le gonflement dépend aussi de la nature des ions compensateurs et de leur nombre d'hydratation ainsi que des concentrations des solutions d'équilibre.

De même, pour la capacité d'échange, des structures particulières de cations dans les résines sont avancées par divers auteurs, comme par exemple KAZUO - YAMASAKI (43) qui constate dans le cas de certains cations (co-ion : Cl^-), des capacités d'échange supérieures aux capacités théoriques (déterminées par la connaissance de la densité des sites fixes). Ces écarts sont interprétés par ces auteurs

comme étant la conséquence de la formation de complexes tels que $MgCl^{+}$ et $AlCl^{2+}$ pour les cations Mg^{2+} et Al^{3+}.

c - Echange d'ions; équilibre membrane-solution

Lorsque deux cations sont en présence simultanément dans la membrane cationique et dans la solution qui la baigne, un échange a lieu, qui tend vers un équilibre tel que par exemple :

$$(A)_s + (B)_m \rightleftarrows (A)_m + (B)_s$$

A et B = cations
s = solution
m = membrane

Cet échange obéit à la loi d'action de masse :

$$\frac{\lfloor B \rfloor_s \quad \lfloor A \rfloor_m}{\lfloor A \rfloor_s \quad \lfloor B \rfloor_m} = K^{\circ}_{A/B}$$

où $K^{\circ}A/B$ est la constante d'équilibre pour une température déterminée.

et $\lfloor A \rfloor_m$ et $\lfloor B \rfloor_s$ représentent les activités de A et de B dans la membrane et dans le solution.

Par commodité, on définit aussi une constante apparente d'échange :

$$\frac{(B)_m \quad (A)_s}{(B)_s \quad (A)_m} = K\ A/B$$

où $(B)_m$ et $(A)_s$ représentent les concentrations des cations dans la membrane et dans la solution.

Lorsque deux cations sont en équilibre entre une membrane et une solution (leur concentration étant identique dans la solutuion), si l'un des deux se trouve en plus grande quantité dans la membrane on dit qu'il a plus d'affinité. L'écart des affinités caractérise la sélectivité (fig. I a et I b).

La fig. I d représente une échelle thermodynamique d'affinité.

Pour deux cations de valences identiques on a :

$$K_{A/B} = \frac{(B)_m \cdot (A)_s}{(B)_s \cdot (A)_r} = \frac{y}{1-y} \cdot \frac{1-x}{x} \qquad (1)$$

avec : x : fraction ionique de B dans la solution
y : fraction ionique de B dans la membrane

Pour deux cations de valences différentes (P : charge I ; Q : charge 2) on a :

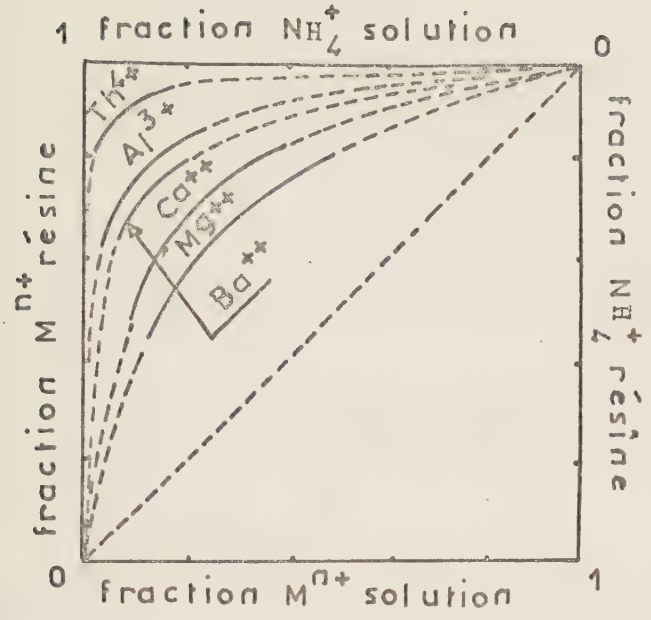
$$K_{P/Q} = \frac{(Q)_m (P)_s^2}{(Q)_s (P)_m^2} = \frac{y}{(1-y)^2} \cdot \frac{(1-x)^2}{x} \cdot \frac{C_o}{C.E.} \qquad (1)$$

avec : C.E. = capacité d'échange

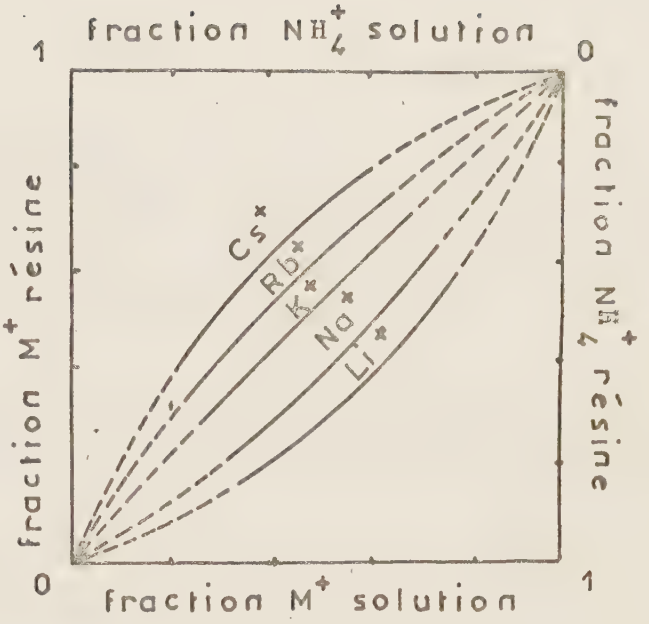
C_o = concentration initiale de Q dans la solution

x = fraction ionique de P dans la membrane

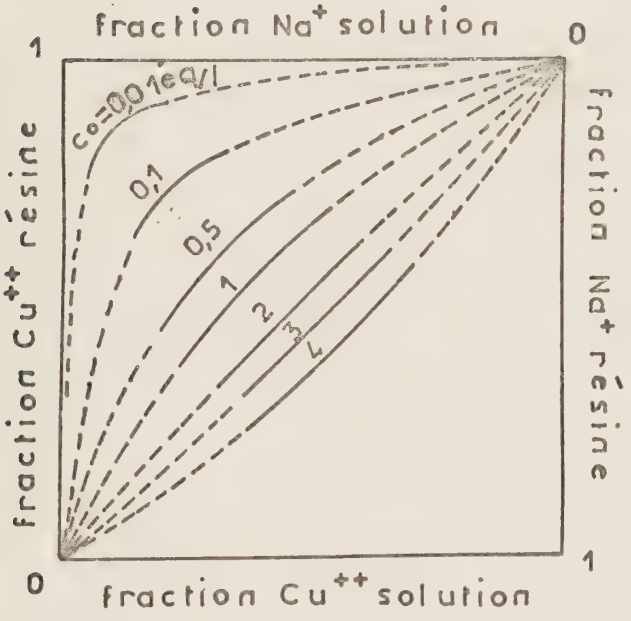
y = fraction ionique de P dans la solution.



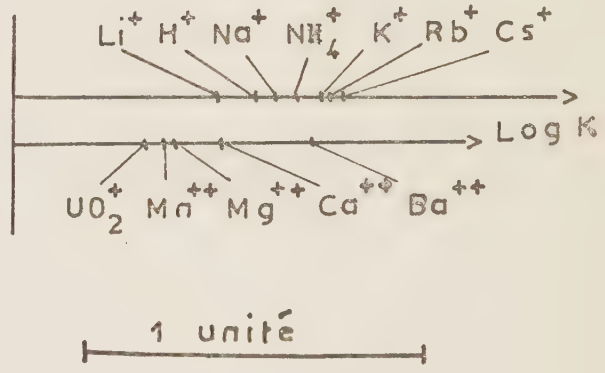
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig 1 (a)_(b) : Représentation graphique des équilibres d'échange de NH_4^+ et de divers cations entre une résine phénol sulfonate et une solution de chlorure 0,1N

(c) : influence de la concentration de la solution

(d) : Echelle logarithmique d'affinité (1)

(résine polystyrènesulfonate)

Ainsi, pour deux ions de charges différentes, la membrane fixe préférentiellement celui qui possède la charge la plus élevée si la solution extérieure est diluée, mais celui qui possède la plus petite charge si la solution extérieure est concentrée.

Sur la figure I c, on constate que la sélectivité de la membrane est d'autant plus élevée que la concentration de la solution d'équilibre est faible.

d - Cinétique d'échange - cinétique de diffusion

La cinétique est déterminée principalement par la température, les caractéristiques de la membrane (capacité d'échange, grosseur des grains de résine, liant, trame), les types de cations mis en jeu (taille, charge, nature chimique).

La concentration des ions joue un rôle important ; cependant W.J. BLAEDEL (I2) constate pour les traceurs de charge unité, que le temps nécessaire à la réalisation d'un équilibre est indépendant de la quantité d'ions devant migrer.

La nature de l'ion échangé est aussi déterminante.

Comme le rappelle BULVESTRE (I3), la vitesse de diffusion d'une espèce dans un échangeur d'ions dépend de la forme ionique de celui-ci: en règle générale, elle est élevée quand l'échangeur contient des ions plus mobiles qu'elle et diminue en présence d'ions moins mobiles.

e - Equilibre de DONNAN

Dès I9II, DONNAN a été à l'origine d'une théorie sur la migration des ions (35) qui a commencé à avoir des applications beaucoup plus tard. C'est le cas pour l'explication du phénomène d'absorption de soluté par les membranes échangeuses de cations, qui se superpose à l'équilibre thermodynamique de partage d'ions compensateurs.
D'une manière schématique, on a coutume de représenter le phénomène de la façon suivante :

Lorsqu'une membrane cationique est en contact avec une solution de HCl par exemple, indépendamment du fait que les H^+ viennent "compenser" les groupements fixes de la membrane, on constate que de l'acide chlorhydrique passe à l'intérieur de cette membrane ; un potentiel prend naissance qui tend à exclure cet acide (Potentiel de DONNAN), et un équilibre électrochimique s'établit :

$$K_{(HCl)} = \frac{(C_{H^+})_m \quad (C_{CL^-})_m}{(C_{H^+})_S \quad (C_{Cl^-})_S} = \text{constante apparente d'échange}$$

or : $(C_{Cl^-})_S = (C_{HCl})_S = (C_{H^+})_S$

$(C_{Cl^-})_m = (C_{HCl})_m = Cm$

$(C_{H^+})_m = C.E. + Cm$

donc : $K\ (HCl) = \frac{Cm\ (Cm + C.E.)}{(C_{HCl})^2_S}$

avec C.E. : capacité d'échange
Cm : concentration de HCl dans la membrane
KD : constante de DONNAN
m : membrane
s : solution

L'équilibre est atteint lorsque l'action du potentiel de DONNAN contrebalance la tendance du contre-ion à diffuser vers la solution (ou la tendance du co-ion à diffuser vers la membrane). Cette tendance (et donc le potentiel de DONNAN) est d'autant plus grande que la différence des concentrations entre la solution et la membrane est importante. En valeur absolue, le potentiel de DONNAN croît donc lorsque la dilution de la solution augmente.

En effet, la concentration des cations dans la membrane est toujours au moins égale à sa capacité d'échange.

D'autre part, l'action d'un champ électrique sur un ion est d'autant plus importante que cet ion est chargé. Ainsi, le potentiel de DONNAN nécessaire à contrebalancer la tendance du contre-ion à diffuser vers la solution est d'autant moins grande que la charge de ce cation est élevée ; il s'en suit que le potentiel de DONNAN, et donc l'exclusion de l'anion, est d'autant plus faible que la charge du cation est élevée.

f - Nombre de transport

La quantité d'anions contenue dans l'échangeur cationique caractérise sa permsélectivité : plus l'exclusion de cet anion est forte, plus la membrane est permsélective.

Le nombre de transport du cation étant caractéristique de la fraction de courant qu'il transporte, celui-ci sera d'autant plus élevé que la quantité d'anions présents sera faible.

Dans une paroi inerte, la concentration des anions est égale à la concentration des cations et le nombre de transport du cation est lié à sa mobilité.

Dans une membrane cationique, par contre, les concentrations anions-cations sont différentes ; le nombre de transport du cation est lié à sa mobilité et à sa concentration dans la membrane :

Selon Helfferich, le traitement d'un modèle simple (un anion et un cation monovalents), permet de représenter le nombre de transport d'un cation donné par la relation :

$$\overline{t^+} = \frac{\overline{u^+}\,\overline{c^+}}{\overline{u^+}\,\overline{c^+} + \overline{u^-}\,\overline{c^-}} \qquad (2)$$

avec : $\overline{c^+}$ = concentration totale du cation dans la membrane

$\overline{c^-}$ = concentration totale de l'anion dans la membrane

$\overline{u^+}$ et $\overline{u^-}$ = mobilité du cation et de l'anion dans la membrane.

Dans le cas où, dans la membrane, un seul cation et un seul anion sont en présence, si le nombre de transport du cation est très proche de l'unité, on dit que la membrane a une grande permsélectivité.

A la limite ($t^+ = 1$), la membrane est dite idéale.

- Choix d'une méthode

Méthode de HITTORF (63)

Elle consiste à faire passer une quantité déterminée du courant au travers d'une cellule à deux compartiments séparés par la membrane. La totalité des ions ayant migré d'un compartiment à l'autre correspond à la quantité de courant ; les concentrations des ions (anion et cation) sont déterminées dans chaque compartiment avant et après le passage du courant ; on en déduit la contribution de chaque ion au passage de ce courant.

Méthode conductimétrique

Une méthode originale a été développée par METAYER (62) et BOULOT (7), dans laquelle les nombres de transport sont déterminés à partir des valeurs de conductivité spécifique et de flux de diffusion d'électrolyte.

Méthode des potentiels

Elle est basée sur le fait qu'une force électromotrice apparaît entre les deux compartiments d'une cellule, délimités par une membrane ionique, contenant deux solutions d'un même sel de concentrations différentes.

Nous avons utilisé cette méthode qui a l'avantage d'une mise en oeuvre très simple ; d'autre part, les mesures

sont rapides. Etant donné qu'elle fait intervenir un certain nombre de potentiels, nous allons définir chacun d'eux.

- Définition des différents potentiels

Potentiel de concentration ou potentiel de diffusion

Lorsque deux solutions de concentrations différentes sont séparées par une paroi, les ions de la solution concentrée tendent à migrer vers la solution diluée. Si cette paroi est une membrane échangeuse de cations non idéale, le cation tend à migrer plus rapidement que l'anion. La conséquence d'une migration plus rapide du cation serait une concentration anormale de cet ion de part et d'autre de la membrane (électroneutralité non respectée). Un champ électrique prend naissance de ce fait, qui tend à égaliser les flux de l'anion et du cation tel que :

$$Ediff = -\frac{RT}{n_A F}\left[\text{Ln}\frac{\overline{a_2}}{\overline{a_1}} - (n_y - n_A)\int_{\overline{a}_1}^{\overline{a}_2} \overline{t}_y \, d\,\text{Ln}\,\overline{a^{\pm}}\right] \quad (2)$$

Avec :

$\overline{a^{\pm}}$	gradient d'activité dans la membrane
A	contre-ion
y	co-ion
n	charge des ions
$\overline{t}_y$	nombre de transport du co-ion dans la membrane
$\overline{a}_2$ et $\overline{a}_1$	activités dans la membrane près des interfaces.

Potentiel de DONNAN

Supposons qu'une membrane échangeuse d'ions (sans électrolyte absorbé) soit placée dans une solution diluée d'un électrolyte fort (même cation que celui contenu dans la membrane). Du fait de la différence de concentration de l'anion dans les deux milieux, celui-ci a tendance à pénêtrer dans la membrane ; le cation, par contre, pour la même raison a tendance à sortir de la membrane. Du fait que l'électroneutralité doit être respectée, un potenteil prend naissance (potentiel de DONNAN) qui tend à exclure l'anion de la membrane et au

contraire à y faire pénétrer le cation.

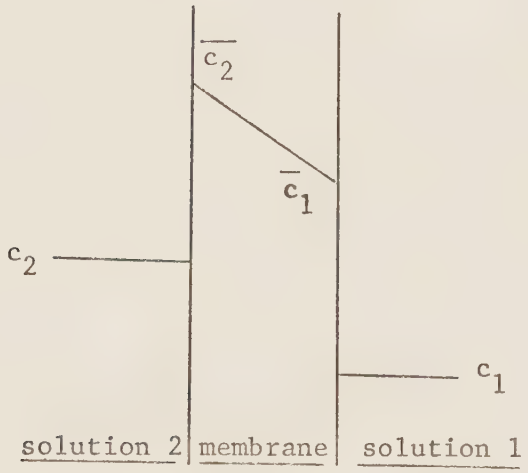
On a :

$$E_{DONNAN} = \frac{RT}{n_A F} \text{ Ln } \frac{\overline{a}_1}{a_1} \quad \text{(côté 1)}$$

$$E_{DONNAN} = - \frac{RT}{n_A F} \text{ Ln } \frac{\overline{a_2}}{a_2} \quad \text{(côté 2)}$$

avec a_1 et a_2 = activités dans la solution, de part et d'autre de la membrane.

Potentiel de membrane



Le schéma ci-contre fait apparaître ce potentiel comme étant la somme des deux potentiels de DONNAN :

$c_2 \rightarrow \overline{c_2}$

et $\overline{c_1} \rightarrow c_1$

et du potentiel de diffusion

$\overline{c_2} \rightarrow \overline{c_1}$

En effectuant la somme de ces trois potentiels, il vient :

$$Em = \frac{RT}{n_A F} \left[\text{Ln } \frac{a_2}{a_1} - (ny - nA) \int_{a_1}^{a_2} \overline{ty} \, d \text{ Ln } a^{\pm} \right] \qquad (2)$$

avec $a^{\pm}$ = gradient d'activité des solutions (on suppose l'activité constante dans la membrane).

Le terme $\frac{RT}{n_A F} (\text{Ln } \frac{a_2}{a_1})$ représente la valeur thermodynamique limite du potentiel de concentration ; quant au second terme il représente l'écart à cette valeur limite dû au flux du co-ion.

Lorsqu'on est en présence d'une membrane cationique idéalement

permsélective, le second terme disparaît ; il reste :

$$Em = E_o = \frac{RT}{n_A F} \text{Ln} \frac{a_1}{a_2}$$

C'est le potentiel de Nernst qui s'écrit encore :

$$E_o = \frac{RT}{n_A F} \text{Ln} \frac{c_1 f_1}{c_2 f_2}$$

avec :

a_1 et a_2 : activités ioniques

c_1 et c_2 : concentrations molaires

f_1 et f_2 : coefficients d'activité

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue

F : constante de Faraday

n : valence de l'ion

La membrane n'étant pas parfaitement imperméable aux anions, le potentiel est en fait :

$$E = (\bar{t}_{(+)} - \bar{t}_{(-)}) \frac{RT}{n_A F} \text{Ln} \frac{c_1 f_1}{c_2 f_2} \quad (3 - 27)$$

avec :

$\bar{t}_{(+)}$: nombre de transport du cation dans la membrane

$\bar{t}_{(-)}$: nombre de transport de l'anion dans la membrane

On a : $\bar{t}_{(+)} + \bar{t}_{(-)} = 1$

$$\frac{E}{E_o} = \bar{t}_{(+)} - \bar{t}_{(-)} = 2\bar{t}_{(+)} - 1$$

donc $\bar{t}_+ = \frac{E + E_o}{2 E_o}$ (formule de KITTELBERGER (41))

avec : E : potentiel mesuré (expérimental)

E_o : potentiel calculé.

Potentiel mesuré :

La différence de potentiel que l'on mesure entre deux électrodes indicatrices :

Ag / AgCl / KCl / membrane / KCl / AgCl / Ag

représente en fait la somme du potentiel d'électrode et du potentiel de membrane. Cette différence de potentiel a été calculée simultanément et indépendamment par TEORELL (28), MEYER et SIEVERS (29).

Il est admis que les potentiels d'électrode s'annulent exactement. Cette hypothèse est équivalente à la définition du coefficient d'activité unique dans la membrane. Pour des solutions d'équilibrage contenant des ions polyvalents, la signification physique de ce coefficient d'activité est discutable (3).

II - CONSEQUENCES DE LA PRESENCE D'UN GRADIENT DE POTENTIEL ELECTRIQUE SUR LA MEMBRANE

a - Conductivité

Le milieu membranaire, tel que nous l'avons défini est un conducteur de type ionique.

La conductivité spécifique $\overline{\chi}$ d'une membrane sous la forme du cation i est égale à :

$$\overline{\chi} - \overline{\chi}_o = \frac{F^2}{\overline{R}T} (Z_i^2 \overline{D}_i \overline{C}_i) \qquad (7)$$

$\overline{\chi}_o$ représente la contribution des charges fixes à la conductivité (transport d'eau - électroosmose)

$\overline{D}_i$ coefficient de diffusion

$\overline{C}_i$ concentration

Z_i charge de l'ion

Cette conductivité est donc directement fonction des concentrations et des mobilités des ions.

- Choix d'une méthode

Les méthodes proposées dans la littérature pour déterminer les conductivités membranaires spécifiques sont très nombreuses.

I. La méthode initiée par LORIMER (40) (courant continue et contact solution-membrane assuré), a été mise au point par GUILLOU-BUVET (18) ; elle consiste à déterminer la différence de potentiel de part et d'autre de la membrane, alors qu'un courant continu est "amené" par deux électrodes distinctes.

Un certain nombre de problèmes se sont posés, qui semblent avoir été résolus : la perturbation du champ électrique par les électrodes de mesures, l'homogénéité des lignes de courant dans la veine liquide et surtout la polarisation de la membrane lorsque l'intensité est trop élevée. Cette dernière difficulté a été levée par l'utilisation "d'échelons de courant" qui rend linéaire la courbe intensité-potentiel, même pour des courants relativement élevés où, normalement (c'est-à-dire sans échelon), l'allure de la courbe n'est pas linéaire.

2. Les autres méthodes sont principalement des méthodes à courant alternatif ; électrodes d'amenée de courant et de mesure identiques ; on distingue plusieurs cas :

. avec contact membrane-électrode : mesures faites dans le sens transversal de la membrane ; cette méthode, très rapide mais peu précise est utilisée couramment pour des "contrôles de routine" en fabrication par exemple.

. avec contact membrane-électrode : mesures faites dans le sens longitudinal (SPIEGLER (22), PRIGENT (21), TOBIANO (19), BOULOT (7)).

Ces deux méthodes imposent à la membrane de ne pas être en équilibre avec la solution : cet handicap est compensé en effectuant les déterminations dans une enceinte fermée à pression de vapeur saturante.

. sans contact membrane-électrode (GREGOR-SOLLNER (23)).

Nos mesures ont été effectuées en alternatif, l'échantillon bai-

gnant dans la solution d'équilibre, sans contact électrode-membrane, électrodes d'arrivée de courant et de mesures identiques, échantillon positionné dans le sens transversal par rapport au courant. Les résistances sont lues directement sur un conductimètre.

Il s'agit d'un pont de Wheatstone couplé avec un tube cathodique et relié à une série de capacités permettant de ne conserver de la mesure que la partie de la réactance qui correspond à la résistance (le terme capacitif est compensé lors de la lecture).

La manipulation consiste à mesurer la résistance de la cellule avec la solution (distance des électrodes : L), puis à mesurer sa résistance avec la solution plus la membrane (distance des électrodes : L).

On a : $Rm = Rtt - Rs + Rx$

Rm = résistance membrane

Rtt = résistance totale (membrane + solution)

Rs = résistance solution

Rx = résistance qu'aurait le cylindre de liquide déplacé par la membrane.

D'où les conductances :

$\frac{1}{Rm}$ = conductance membrane

$\frac{1}{Rs}$ = conductance solution

Puis les conductivités spécifiques :

$\frac{1}{Rm} \frac{e}{S}$ conductivité membrane

$\frac{1}{Rs} \frac{L}{S}$ conductivité solution

avec :

e = épaisseur de la membrane en cm.

L = distance des électrodes (5 cm)

S = surface des électrodes (7,08 cm2)

S = surface active de la membrane.

- Avantages de la méthode choisie

La membrane travaille transversalement par rapport aux flux des ions : c'est dans cette position qu'elle travaille en électrodialyse ;

. Il n'y a pas de problèmes de contact (électrode-membrane),

. L'échantillon est en permanence en équilibre avec une solution dont on connaît parfaitement la composition,

. Du fait que le courant est alternatif, on n'a pas de polarisation au niveau des faces de la membrane, et le temps de mesure peut être prolongé sans inconvénient,

. On détermine, dans des conditions identiques, les conductivités de l'échantillon et de la solution (en particulier sont identiques : la température, la constante de cellule, la composition de la solution),

. Simplicité du dispositif.

L'inconvénient réside dans le fait que les valeurs sont déterminées par différence, et qu'il existe un domaine à l'intérieur duquel les mesures n'ont plus aucune signification : celui où les conductivités spécifiques des membranes sont proches de celles de leurs solutions d'équilibre.

b - Relation DONNAN/KOHLRAUSCH

Le milieu membranaire dans lequel évoluent les ions procède, si l'on se réfère à la théorie, d'une part de l'équilibre de DONNAN, selon lequel l'électrolyte est exclu de la membrane, et cela d'autant plus que la concentration de la solution d'équilibrage est faible, d'autre part de la loi de KOHLRAUSCH relative à l'additivité des conductivités partielles (I8).

La relation de DONNAN est une relation d'équilibre où les activités des ions dans la membrane sont considérées comme égales à l'unité et les solutions d'équilibre idéales; elle s'écrit :

$$\frac{C^m\,(C^m + C.E.)}{(C^{sol})^2} = KD \text{ (anion et cation monovalents)} \quad \text{(page 9)}$$

D'autre part, la conductivité de la membrane (électrolyte : acide chlorhydrique par exemple) doit être telle que :

$$\bar{\chi}^m = C.E.F.\ U_{H^+}^m + \frac{F.C.E.}{2}\left[u_{Cl^-}^m + u_{H^+}^m\right]\left[\sqrt{1 + \frac{4\,K\,D\,(C^{sol})^2}{(C.E.)^2}} - 1\right] \quad (18)$$

Le premier terme représente la conductivité due aux seuls contre-ions, le second terme est caractéristique de la conductivité induite par l'électrolyte absorbé. La difficulté de dissocier deux conductivités membranaires est liée en particulier à l'hétérogénéité des membranes et à l'existence d'un certain nombre de défauts : support ou liant inerte, fissures (ou pores ouverts) traversant de part en part la membrane, pores fermés qui, lors d'un équilibrage, se remplissent purement et simplement de solution, épaisseurs variables.

C'est malgré tout l'utilisation d'une telle équation qui peut nous permettre de vérifier la validité des lois de DONNAN-KOHLRAUSCH dans les membranes.

TOBIANO (I9) et GUILLOU (I8) ont montré que la vérification de ces lois n'est réalisable que dans le cas de membranes homogènes.

c - Précipitation de cations et polarisation électrique

Nous nous sommes heurtés, lors d'électrodialyses effectuées sur le thorium à un phénomène de précipitation sur la membrane, voire à l'intérieur avant que le pH du compartiment soit suffisamment élevé pour justifier une telle précipitation. Il semble qu'à l'interface membrane-solution, les conditions de précipitation du cation soient remplies alors qu'elles ne le sont pas dans le compartiment.

La figure (2) représente une courbe intensité potentiel pour une membrane type polystyrène sulfoné, en équilibre au départ avec une solution HCl.

. La première partie de cette courbe est linéaire : le courant est proportionnel au potentiel imposé. La pente représente, selon le modèle de GUILLOU "la résistance du conducteur cylindrique compris entre les équipotentielles passant par l'axe des capillaires pariétaux de mesure, décomposable en trois cylindres : deux liquides de part et d'autre d'un troisième solide : la membrane".

. La deuxième partie indique une cinétique limitée par la diffusion : le nombre de transport du cation dans la membrane étant supérieur à son nombre de transport dans la solution, à l'interface côté donneur, il se produit un "défaut" de cations (I4). L'électroneutralité devant être respectée, un potentiel de diffusion s'installe qui s'oppose au potentiel imposé : c'est la polarisation de concentration. Dans la solution côté receveur, le phénomène inverse se produit.

Lors de l'électrodialyse de cations "acides", tels UO_2^{++}, la solution, au niveau de l'interface, va se dégarnir en priorité du cation ayant le nombre de transport le plus élevé dans la membrane. Il s'agit bien entendu de H^+, et l'on devine qu'au niveau de l'interface le cation métallique peut se trouver dans un état instable, proche de la précipitation (tableau p. 71)

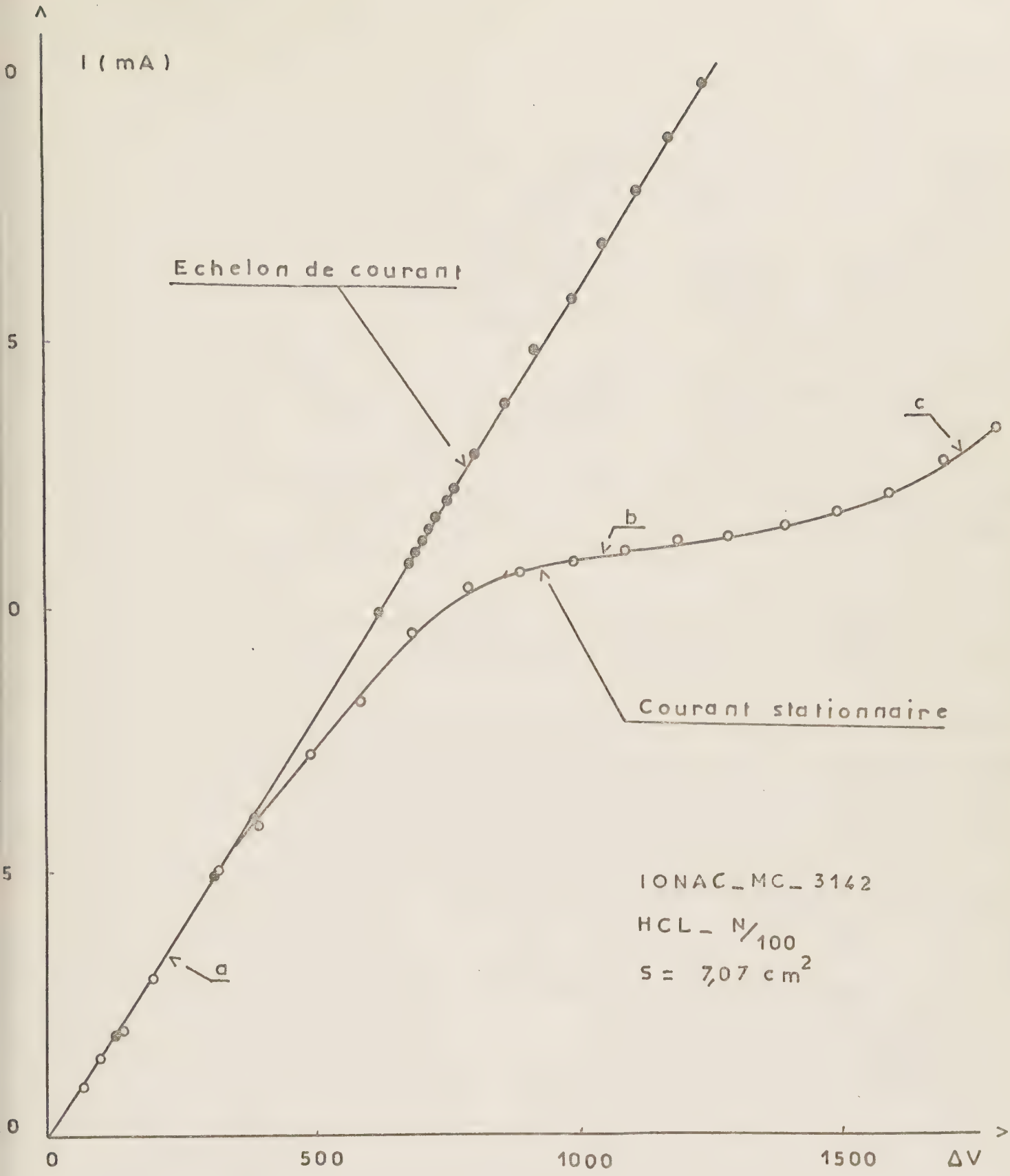


Fig. 2 Courbes intensité _ différence de potentiel obtenues pour un échelon de courant et un courant stationnaire (18)

D'autre part, nous ne manquerons pas de souligner que l'arrangement des ions à l'intérieur de la membrane est lié à la composition de la solution extérieure. Ces modifications de concentration de l'interface nous laissent donc supposer qu'un nouvel arrangement a lieu dans la membrane ; ce phénomène se superpose bien entendu à la migration forcée due au champ électrique.

. Enfin, dans la troisième partie, le courant augmente à nouveau : la source des H^+ est constituée par la décomposition de l'eau .

En résumé, il paraît être évident que les précipitations de cations à l'interface membrane-solution sont consécutives à des phénomènes de polarisation.

Ces phénomènes sont directement observables par des méthodes optiques : les profils de concentration sont aussi visualisés.

L'étude de la couche de diffusion revêt donc un intérêt particulier. Outre les visualisations du phénomène par les lasers (6I-I5), COOKE (I6) a mis au point une méthode de détermination du potentiel de concentration à l'interruption du courant d'électrodialyse ; plus récemment SELEGNY, METAYER et BOURDILLON (I7 - 6) ont proposé une nouvelle technique pour déterminer une épaisseur de couche de diffusion en fonction des densités de courant étudiées.

III - APPROCHE THEORIQUE DU MECANISME DE LA MIGRATION DES IONS

La difficulté de synthétiser l'ensemble des comportements de l'échangeur impose de choisir un modèle.

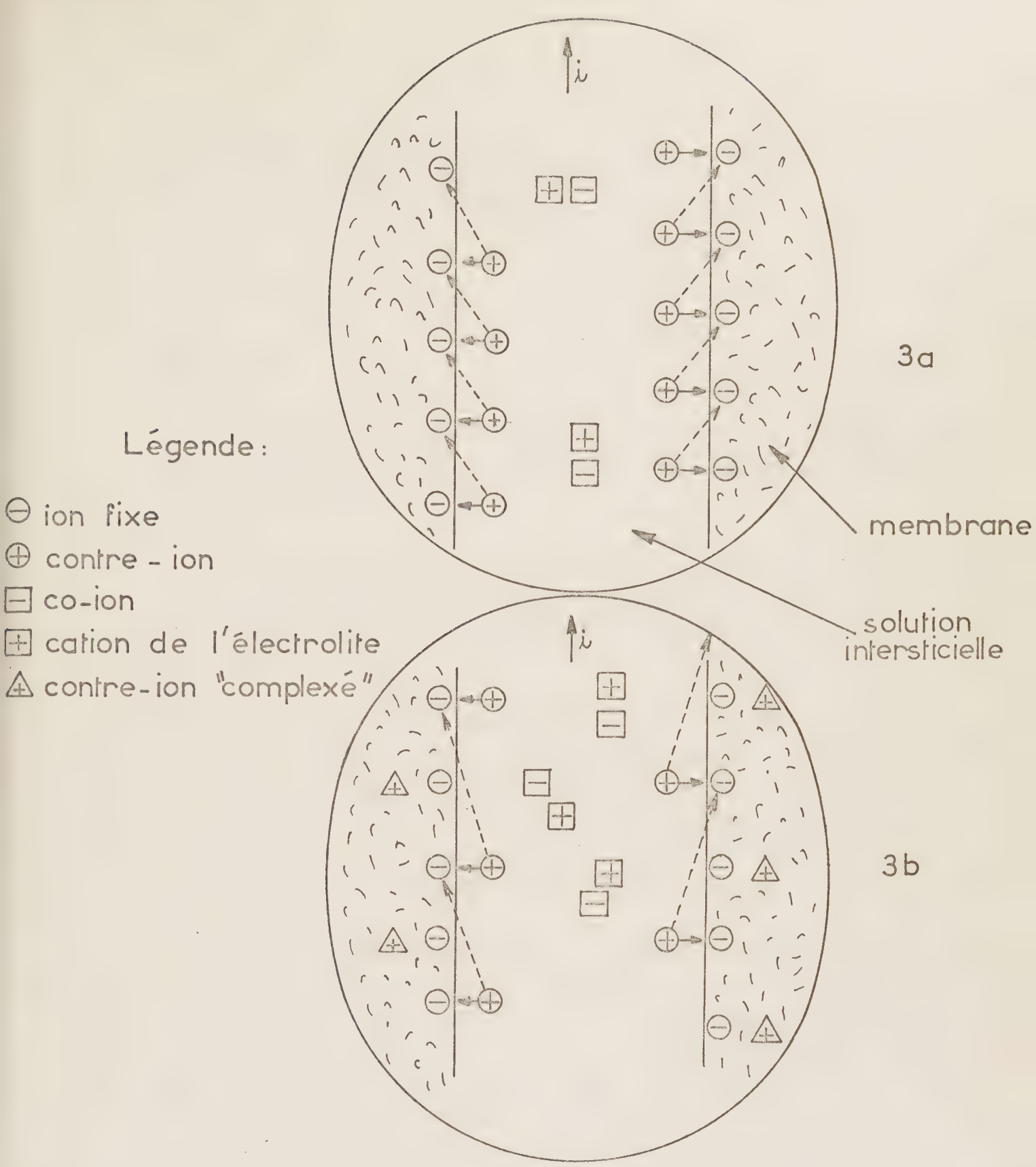
Un certain nombre de modèles théoriques ont été élaborés pour rendre compte de la migration des ions dans les échangeurs ; on distingue :

I) Les modèles à une phase (théorie de KATCHALSKY (57) où la résine est assimilée à une solution intragranulaire. Dans ce cas, les réductions de liberté des ions compensateurs sont dues aux seules densités de charge le long des chaines macromoléculaires (fig. 3_A).

2) Les modèles à deux phases (BAUMAN (58)) où la résine est assimilée à une matière inerte et à une solution "emprisonnée". Ici, les réductions de liberté des ions sont dues en particulier aux "associations" localisées entre ions compensateurs et groupements fixes (fig. 3_B). Bien entendu, ces modèles sous entendent pour certains ions un freinage "total".

A la difficulté du choix entre ces deux modèles s'ajoute le fait que la membrane échangeuse d'ions que nous étudions comporte une phase indépendante: la trame.

A travers nos résultats expérimentaux, nous nous efforcerons sinon de proposer un modèle, du moins de préciser celui ou ceux qui conviennent le mieux.



Légende :

⊖ ion fixe
⊕ contre - ion
⊟ co-ion
⊞ cation de l'électrolite
⚠ contre-ion "complexé"

fig. 3 MODELES THEORIQUES

3a MODELE A UNE PHASE
3b MODELE A DEUX PHASES

CHAPITRE II

ETUDE DU COMPORTEMENT DE LA MEMBRANE EN PRESENCE DE DIFFERENTS CATIONS ET D'UN CERTAIN NOMBRE DE COUPLES DE CES MEMES CATIONS.

INTRODUCTION

Le risque est grand de vouloir traiter, à la fois le problème général de la migration des ions dans les membranes et les comportements particuliers d'un nombre important de cations.

Afin d'éviter toute dispersion, notre propos est avant tout d'utiliser dans la pratique les notions décrites dans le premier chapitre et d'en faire une synthèse que nous essayerons de relier aux modèles récents proposés sur les échangeurs ioniques.

L'équilibre thermodynamique entre la solution et la membrane étant réalisé, on trouve, à l'intérieur de cette dernière des cations compensateurs (contre-ions) dont le rôle est de neutraliser les charges fixes de la résine, de l'eau en quantité inversement proportionnelle au pourcentage de divinylbenzène contenu dans la résine et de l'électrolyte absorbé, c'est-à-dire des cations et des anions (co-ions pour ces derniers), qui ont pénétré avec l'eau.

Cet ensemble constitue avec le matériau échangeur le milieu membranaire dont nous nous proposons d'étudier le comportement en statique : les mesures de conductivité nous permettront de préciser l'aptitude de différents cations à se déplacer : en particulier, nous nous attacherons à préciser l'influence d'un deuxième cation dans un certain nombre de cas. La détermination du nombre de transport nous permettra de préciser la contribution de l'anion au passage du courant ; la quantité d'électrolyte absorbé est déterminée dans le but de confirmer ces mesures.

Le gonflement est représenté par le pourcentage d'eau absorbé ; lorsqu'il est important, le comportement du cation dans la membrane se rapproche de son comportement en solution, d'où l'importance pratique de cette détermination.

L'anion utilisé est l'ion chlorure ; pour un sel en solution à une concentration donnée, le même échantillon équilibré avec cette solution sera utilisé pour effectuer les déterminations de conductivité, de nombre de transport, d'électrolyte absorbé et de gonflement.

Avant toute manipulation, il est nécessaire de prendre un certain nombre de précautions, comme par exemple conditionner les membranes.

Préalablement sous forme Na^+, les échantillons sont en premier lieu mis en contact pendant 48 heures sous agitation avec une solution de sel normale (renouvelée), puis introduits dans des bocaux de 2 litres où ils séjournent en contact avec leurs solutions respectives une semaine au moins, sous agitation discontinue avant d'être testés.

I - Capacité d'échange - Mesures d'épaisseurs

La capacité d'échange est caractéristique du nombre de sites échangeurs du matériau. Ce nombre est établi généralement en fonction du poids de membrane sèche (tableau 9 colonne 4) ou en fonction du volume de la solution de gonflement (tableau 9 colonne 5); nous avons choisi de l'établir en fonction de la surface de l'échantillon.

Plusieurs méthodes existent pour déterminer la densité des sites échangeurs. Nous avons opéré suivant une d'entre elles (4) de la façon suivante :

On immerge des échantillons divisés en carrés de 1 cm de côté dans H_2SO_4 (N) pendant 48 heures (solution acide renouvelée plusieurs fois). Ces échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée et immergés dans 200 cm3 de soude 0,I N pendant I2 heures avec agitation permanente. Un certain nombre d'ions Na^+ sont échangés, avec des ions H^+ . 50 ml de cette solution sont prélevés et titrés avec une solution HCl 0,I N.

La capacité d'échange est telle que :

$$C.E. = \frac{200\ n_1 - 4\ V_2\ n_2}{S} \quad \text{(en milliéquivalents/cm2)}$$

avec :

n_1 = normalité de la solution de NaOH

n_2 = normalité de la solution de HCl

V_2 = volume de HCl en ml

S = surface de l'échantillon en cm2

M.C. Permaflex	: C.E. 0,25	) milliéquivalents
M.C. Rhône Poulenc	: C.E. 0,I0	) par cm2

L'épaisseur des échantillons de membrane est mesurée à l'aide d'un micromètre à cadran gradué de 0 à 2 mm.

La précision de la mesure est de 0,005 mm.

La pression de mesure ainsi que la surface du palpeur ont été prises conformes à la norme AFNOR Q 03 0I6 relative aux papiers et cartons :

. Pression de mesure ..... I bar

. Surface du palpeur 2 cm2

Les épaisseurs des membranes testées sont :

. 0,3 mm Rhône Poulenc . 0,9 mm Permaflex	Valeurs moyennes

II - CONDUCTIVITES

Les avantages dont nous avons parlé précédemment nous ont conduit à effectuer nos mesures en courant alternatif, la membrane étant positionnée perpendiculairement à ce courant.

a - Description du dispositif expérimental

Il comporte une cellule, un bain thermostatique qui permet une circulation d'eau dans l'enceinte extérieure de la cellule, un conductimètre.

La cellule (fig. 4)

Une première cellule a été utilisée, dans laquelle les deux demi-cellules venaient s'appuyer sur la membrane. Dans ces conditions, la constante de la cellule varie en fonction de l'épaisseur de la membrane. Comme nous le verrons par la suite, cette épaisseur étant difficile à déterminer avec précision, nous avons préféré avoir une constante de cellule unique pour toutes les déterminations de conductivité d'un type de membrane donné.

La cellule définitive est constituée par deux parties identiques (demi-cellules). Dans chacune on trouve :

- un bloc de cellule constitué par deux enveloppes concentriques, délimitant un volume extérieur où circule l'eau thermostatée, et un volume intérieur à l'intérieur duquel se trouve la solution d'équilibre ;

- un support d'électrode dans lequel est noyée une électrode de platine ;

- un bouchon dont le rôle est de plaquer le support sur le bloc de cellule (étanchéité assurée par joint torique).

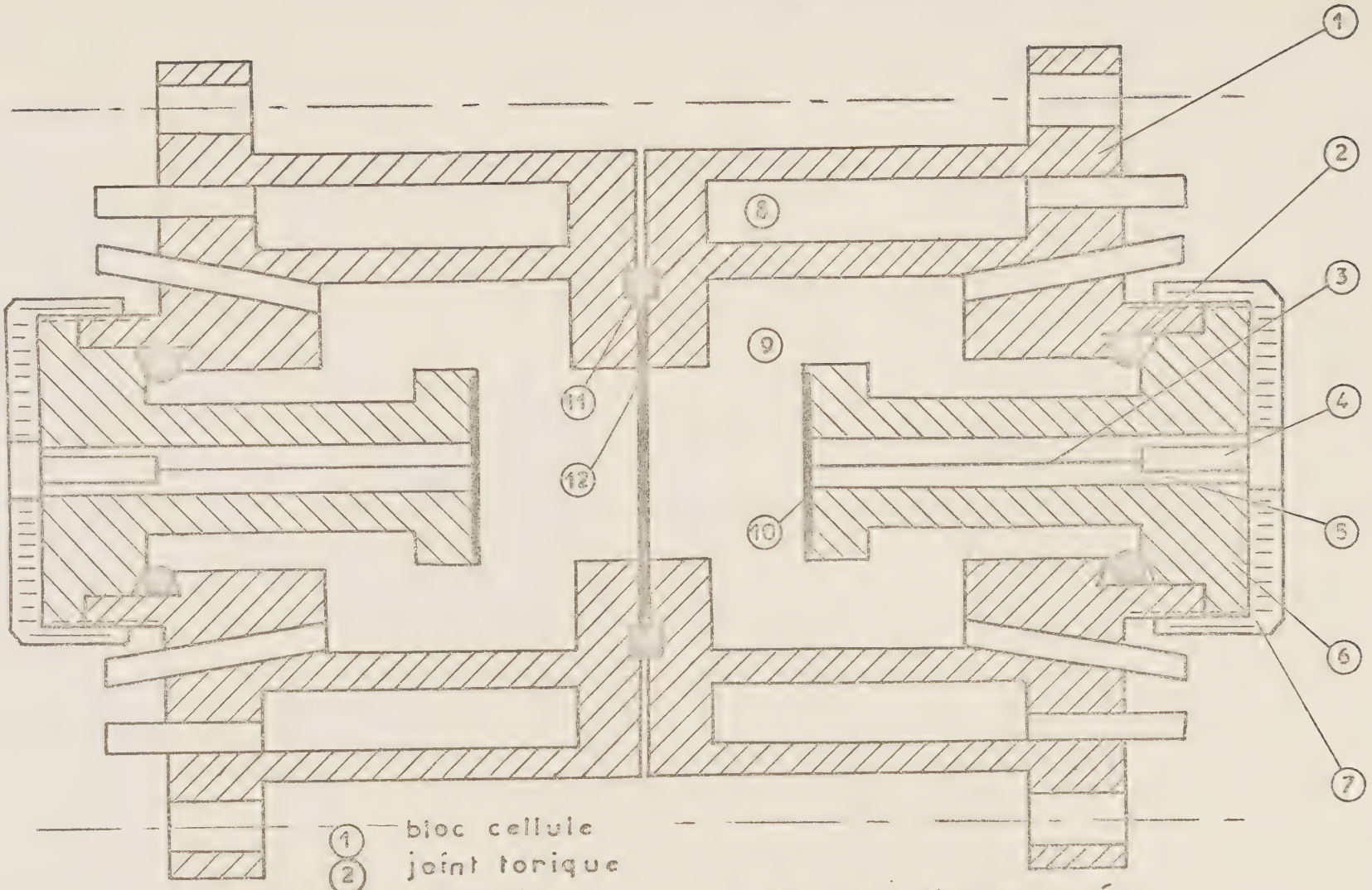
Les deux demi-cellules sont reliées axialement et solidarisées par des tiges filetées ; elles viennent s'appuyer sur une rondelle en laiton, positionnée dans des gorges.

La membrane en place, le problème de l'étanchéité se pose : il est résolu par l'utilisation de plusieurs rondelles en cuivre ayant différentes épaisseurs.

Pour chaque série de mesures, une rondelle est choisie de telle sorte que la membrane "plaque" sur chaque demi-cellule, celles-ci étant, après serrage en butée sur la rondelle.

Cette technique est très simple : elle nécessite un nombre de rondelles relativement restreint dans le cas de nos manipulations.

CELLULE CONDUCTIMETRIQUE



1. bloc cellule
2. joint torique
3. fil platine
4. prise courant
5. craldite
6. support électrode
7. bouchon
8. eau thermostatée
9. solution d'équilibrage
10. électrode
11. rondelle
12. membrane

Fig. 4

Ech : 1 _ matière : plexiglas

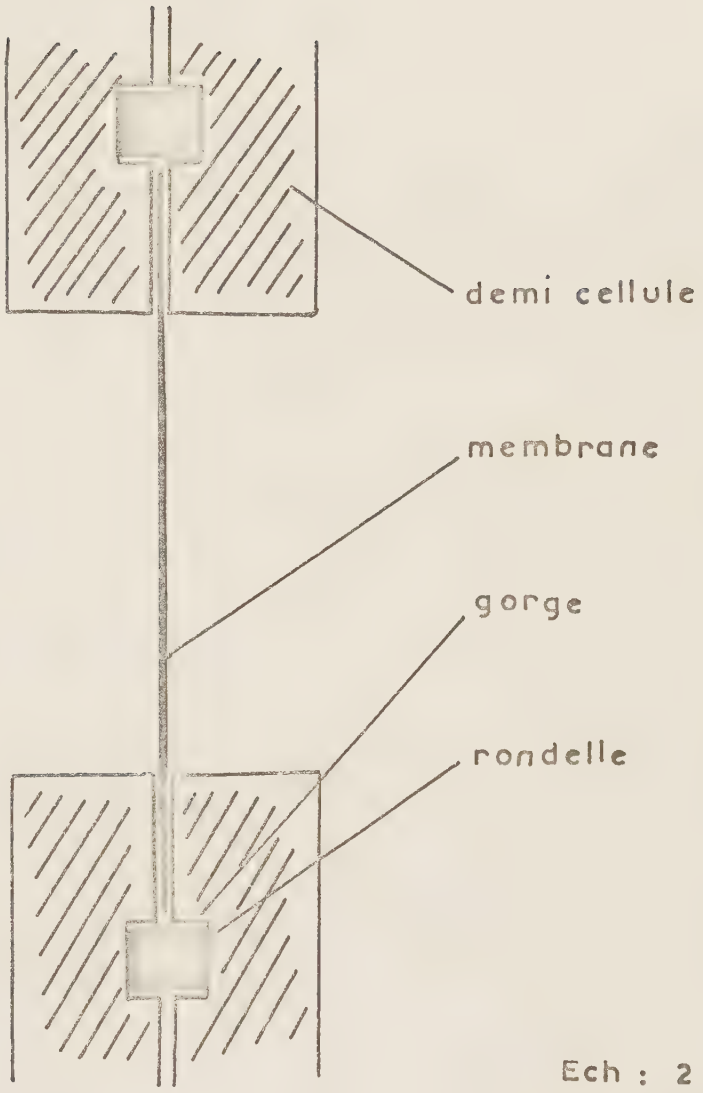


FIG 5 POSITIONNEMENT DE LA MEMBRANE : L'étanchéité est assurée par une légère pression des deux demi cellules sur la membrane qui viennent en fait en butée contre la rondelle aprés serrage énergique.

En effet, deux types de membranes seulement ont été testées, et les variations de gonflement des échantillons en fonction des concentrations des solutions et des cations choisis sont faibles ; d'autre part, les variations éventuelles d'épaisseur de l'échantillon ne sont pas gênantes.

Pour que l'étanchéité soit assurée, il n'est pas indispensable que la membrane soit fortement comprimée (fig. 5) ; par contre, le fond des gorges doit porter parfaitement sur la rondelle. Dans ces conditions, la partie de la constante de cellule qui se rapporte à la géométrie de cette cellule est parfaitement déterminée pour toutes les mesures avec ou sans membrane.

La température est fixée par circulation d'eau dans le volume extérieur à 25° $\pm$ 0,1. La régulation est assurée par un thermostat électronique Tacussel.

L'appareil de mesure (fig.6)

Il s'agit d'un pont de mesure de conductivité type CD 01(mis au point par SELEGNY, PRIGENT et MERLE - Licence C.N.R.S. et TACUSSEL).

La mesure nécessite d'inclure la cellule dans un pont de Wheatstone alimenté par un signal alternatif, et de détecter son équilibre à la fois en amplitude et en phase.

Pour cela, l'amplificateur de déviation horizontale d'un oscilloscope incorporé est attaqué par une tension en phase avec la tension alimentant le pont, tandis que le signal de déséquilibre du pont, après passage dans un amplificateur sélectif, est appliqué à l'entrée de l'amplificateur de déviation verticale. Tant que l'équilibre n'est pas atteint, on observe sur le tube cathodique deux ellipses. Par le réglage d'une résistance variable (boîte à décades), et de capacités de compensation, on réalise l'équilibre en transformant les ellipses en segments de droite.

Caractéristiques particulières : domaine de fréquences de travail : 20 Hz à 20 KHz ; tension d'alimentation du pont : possibilités allant de 50 à 2000 mV ; fréquence de signal rectangulaire de dédoublement de la figure de Lissajous : 40 - 200 - 2000 Hz ; gammes de mesure : 0,1Ω à IO MΩ.

Deux facteurs interviennent dans la précision de la mesure (24) :

1. La fréquence qui influe sur l'impédance globale de la cellule conductimétrique ; cette impédance comprend : la résistance recherchée, les capacités de double couche et l'impédance faradaïque due aux réactions électrochimiques aux électrodes. Ces effets de capacité et d'impédance sont d'autant plus importants que la fréquence est faible.

2. La réponse intrinsèque de l'appareil de mesure (Alimentation du pont - système de détection de l'équilibre), est d'autant plus défectueuse à fréquence élevée que la résistance à mesurer est grande.

   Les résistances mesurées sont faibles ; nous avons donc opéré avec

   - une fréquence de travail élevée de 15 kHZ,
   - une tension de pont de 500 mV,
   - dans ces conditions les deux facteurs précédents sont négligeables et n'entrainent pratiquement pas d'erreurs.

Mode opératoire

Un volume de 200 cm^3 de "solution d'équilibre" est porté à une température aussi voisine que possible de 25° ; cette solution est ensuite introduite dans la cellule thermostatée à 25°. Celle-ci est refermée et la résistance est lue après quelques minutes. La solution est ensuite enlevée de la cellule, et la membrane, équilibrée avec cette solution, est mise en place. On lit de la même manière la résistance après avoir à nouveau versé la solution dans les deux compartiments délimités par la membrane.

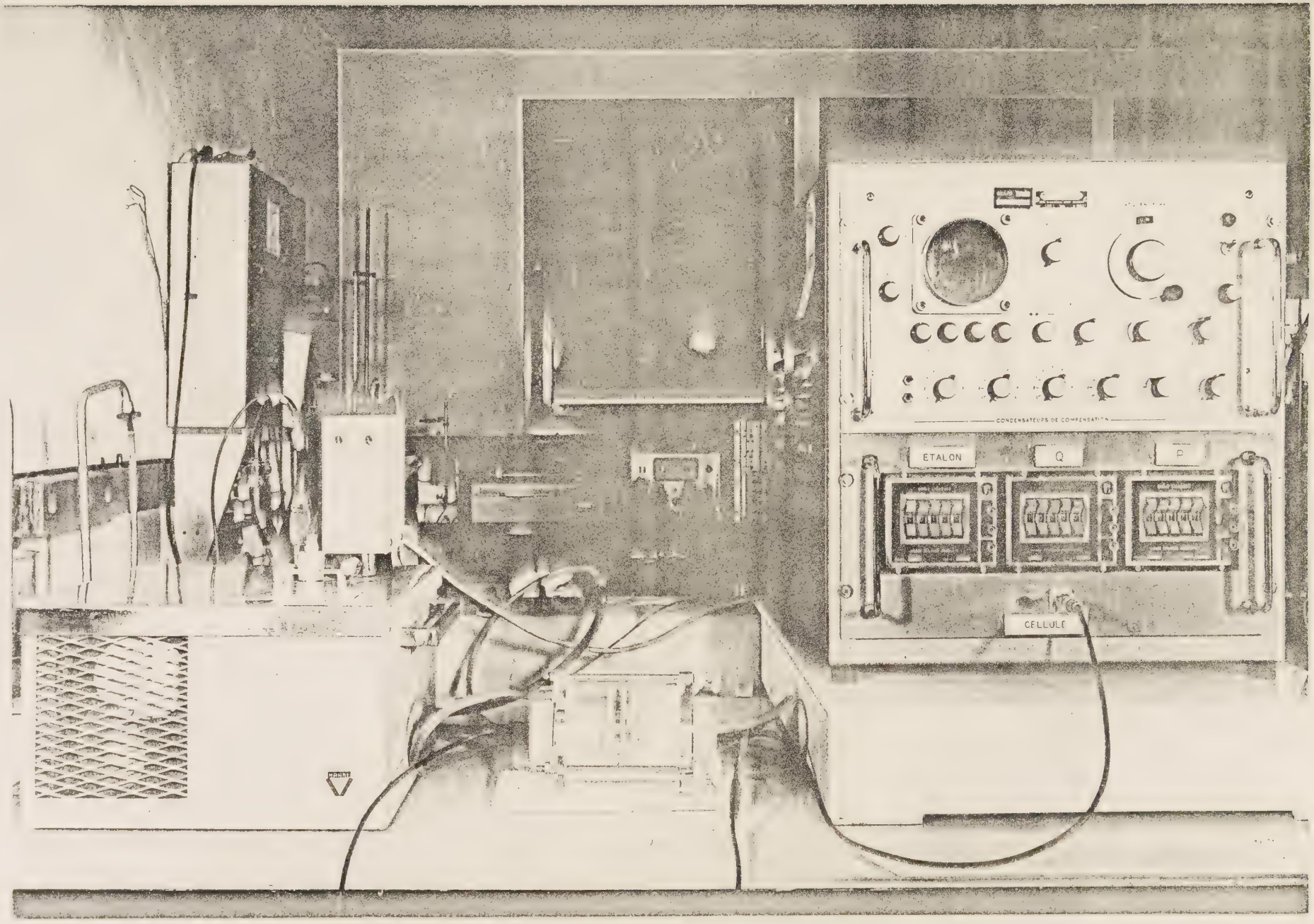


Fig 6 ENSEMBLE DE MESURE DES CONDUCTIVITES

b - Résultats expérimentaux et discussion

- Membrane sous la forme d'un seul cation

Les résultats de ces déterminations sont rassemblés dans le tableau (I). La colonne II représente la conductivité spécifique des différents échantillons ; la colonne IO représente la conductivité spécifique des solutions d'équilibre correspondantes. La figure (7) donne une représentation graphique de ces résultats.

Un certain nombre de remarques se dégagent :

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Cations	Cs	Rs	Rtt	Rx	Rtt + Rx	Rm	$\frac{1}{R^m}$	$\frac{1}{Rs}$	$10^4 \chi_{S(p)}$	$10^4 \overline{\chi}_m$	
K^+	0,05	8I,70	84	I,48	85,48	3,78	0,265	0,0422	840	33,7	MEMBRANE PERMAFLEX
	0,2	24,57	25,95	0,442	26,39	I,82	0,500	0,0406	280	70	
	0,5	I0,4I	II,59	0,I87	II,77	I,367	0,73I	0,096	679	92,8	
Mg^{++}	0,05	II2,00	II9,4	2,00	I2I,4	9,40	0,I06	0,089	63	I3	
	0,2	30,65	37,25	0,55	37,80	7,I5	0,I40	0,0326	270	I7,7	
	0,5	I4,70	I8,68	0,264	I8,94	4,244	0,235	0,068	480	29	
Ca^{++}	0,05	I06,70	II2,50	I,92	II4,42	7,72	0,I29	0,00937	66	I64	
	0,2	32,74	38,00	0,589	38,59	5,35	0,I7I	0,0305	2I6	2I,7	
	0,5	I4,29	I8,29	0,257	I8,547	4,257	0,234	0,069	490	29,7	
Ba^{++}	0,05	I05,80	II8,00	I,904	II9,904	I4,I04	0,0709	0,00945	66,9	0,90	
	0,2	3I,28	40,40	0,563	40,96	9,68	0,I04	0,0320	226	I3,I	
	0,5	I3,35	2I,65	0,240	2I,89	8,54	0,II7	0,0749	53	I4,8	
Al^{+++}	0,05	III,40	I25,46	2,005	I27,46	I6,06	0,062	0,00897	63,5	7,8	
	0,2	34,60	44,80	0,623	45,42	I0,82	0,092	0,0290	205	II,6	
	0,5	I5,9I	25,9I	0,286	26,I96	I0,286	0,097	0,063	440	I2,3	

Cs : concentration solution d'équilibre (N)
Rs : résistance solution d'équilibre (Ω.)
Rtt : résistance solution + membrane (Ω.)
Rx : résistance de la solution déplacée par la membrane (Ω.)
Rm : résistance membrane (Ω.)

χ_S : $\frac{1}{Rs} \frac{L}{s}$ = conductivité spécifique de la solution ($\Omega.^{-1}$ cm^{-1})

$\overline{\chi}_m = \frac{1}{Rm} \cdot \frac{e}{s}$ = conductivité spécifique de la membrane ($\Omega.^{-1}$ cm^{-1})

avec (s = surface des électrodes
(L = distance des électrodes
(e = épaisseur de la membrane

Tableau 1 - Conductivités spécifiques (membrane Permaflex et Rhône-Poulenc)

MEMBRANE RHONE-POULENC

I	2	3	4	5	6	7	8	9	IO	II
Cations	Cs	Rs	Rtt	Rx	Rtt + Rx	Rm	$\frac{1}{R^m}$	$\frac{1}{Rs}$	$10^4 \chi_{S(p)}$	$10^4 \bar{\chi}^m$
H^+	0,05	27	27,40	0,16	27,56	0,56	I,7	0,037	262	71,4
	0,2	8,15	8,50	0,05	8,55	0,40	2,5	0,12	850	I05
	0,5	3,69	4,05	0,022	4,07	0,38	2,6	0,27	I9I0	I09
K^+	0,05	88,50	9I,40	0,57I	9I,93	3,43	0,29I	0,01130	80	I2,23
	0,2	24,67	26,75	0,I48	26,898	2,228	0,448	0,0405	286	I8,9
	0,5	I0,34	I2,34	0,062	I2,402	2,062	0,485	0,0967	684	20,5
Na^+	0,05	I05	I08,84	0,630	I09,470	4,47	0,223	0,0095	67	9,3
	0,2	20,67	3I,70	0,I72	3I,872	3,20	0,3I2	0,035	250	I3,2
	0,5	I2,96	I5,89	0,077	I5,967	3,00	0,33	0,077	540	I3,8
Ca^{++}	0,05	I06,I0	II6,90	0,637	II7,537	II,437	0,0874	0,0094	0,66	3,7
	0,2	32,I0	40,86	0,I92	4I,052	8,952	0,III7	0,033I	234	4,79
	0,5	I4,04	2I,84	0,084	2I,924	7,884	0,I268	0,07I2	504	5,37
Mg^{++}	0,05	III,00	I25,50	0,666	I26,I66	I5,I66	0,0659	0,0090	63	2,79
	0,2	30,52	40,96	0,I83	4I,I43	I0,623	0,094I	0,0327	23I	3,98
	0,5	I4,72	23,87	0,088	23,958	9,238	0,I082	0,0679	480	4,58
Mn^{++}	0,05	II4,6	I3I,50	0,687	I32,I87	I7,58	0,057	0,0087	6I	2,39
	0,2	33,I9	46,20	0,I99	46,400	I3,20	0,076	0,030	2I0	3,I9
	0,5	I5,28	25,75	0,09I	25,84I	I0,56	0,095	0,065	460	4,00
Ba^{++}	0,05	I03,90	I25,90	0,623	I26,523	22,623	0,0442	0,0026	67,9	I,87
	0,2	29,66	44,20	0,I78	44,I78	I4,5I8	0,0688	0,0337	238	2,9I
	0,5	I3,35	23,70	0,080	23,70	I0,43	0,0958	0,0749	530	3,80
Al^{+++}	0,05	II0,65	I49	0,664	I49,66	39,0I	0,0263	0,0090	63,7	I,II
	0,2	33,23	57,22	0,I99	57,4I	24,I8	0,04I35	0,03009	2I3	I,76
	0,5	I5,77	39,00	0,0946	39,I0	23,33	0,04286	0,634	448	I,92
UO_2^{++}	0,05	I60	2I7	0,96	2I8	58	0,0I72	0,0062	42,4	0,73
Th^{4+}	0,05	I25	400	0,75	400,8	275	0,00363	0,008	56	0,I54

Tableau 1 - suite

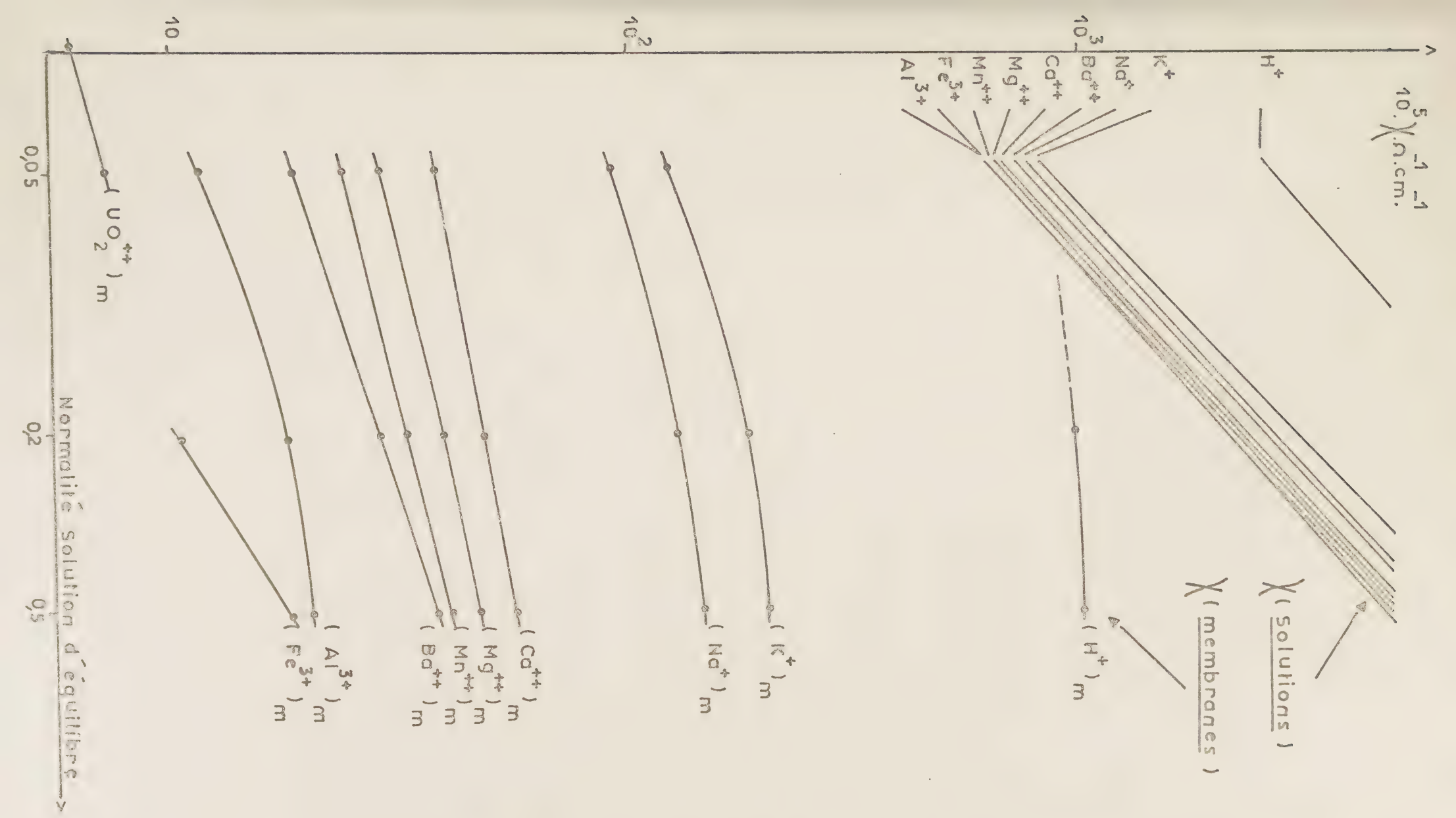


FIG 7 CONDUCTIVITES SPECIFIQUES DE LA MEMBRANE SOUS DIFFERENTES FORMES (à 25°) EN FONCTION DES CONCENTRATIONS DE LA SOLUTION D'EQUILIBRE (R.P.)

. Les conductivités spécifiques des membranes sont, pour les concentrations des solutions d'équilibre choisies, plus faibles que les conductivités spécifiques de ces solutions.

. Les conductivités des solutions sont très proches les unes des autres ; celles des membranes au contraire beaucoup plus éloignées.

. Les pentes des courbes de conductivité membranaire sont plus faibles que les pentes des courbes de conductivité de leurs solutions d'équilibre.

Ces courbes, pour chaque cation, se rencontrent en fait en un point appelé point d'isoconductance.

. D'une manière générale, on remarque dans la solution et dans la membrane une diminution de conductivité correspondant à une augmentation de la valence des ions ; l'ordre de ces conductivités est approximativement le même dans les membranes et dans les solutions ; nous noterons toutefois un "déplacement" important pour le Baryum.

. Les conductivités de la membrane type "Permaflex" sont plus élevées que les conductivités de la membrane Rhône-Poulenc. Comme nous le verrons, le gonflement de la première est de l'ordre de 50 %, alors qu'il est de 25 % seulement pour la seconde. Les différences de conductivité observées sont directement liées à cette caractéristique intrinsèque du matériau échangeur : on imagine sans peine, en effet, que la conductivité de la membrane se rapproche de la conductivité de la solution, quand le pourcentage d'eau y est important, toutes choses égales par ailleurs.

Comme le remarquent SELEGNY et FENYO (45), à partir des déterminations de conductivité d'une résine AMBERLITE IR 100 sous différentes formes par HEYMAN et O DONNELL (47) d'une part et des constantes d'équilibre thermodynamiques d'une résine équivalente sous des formes identiques, déterminées par BONNER et SMITH (46) d'autre part, en règle générale, la conductivité d'une membrane diminue lorsque la charge du contre-ion augmente et lorsque l'affinité de ce contre-ion pour la résine augmente.

Effectivement, si nous constatons une diminution de conductivité lorsque nous passons d'une valence à la valence supérieure, nous remarquons aussi dans une même série (valences identiques) que la conductivité de la membrane sous différentes formes est d'autant plus élevée que l'affinité est élevée :

Affinité $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ (fig. 1 d)

$\overline{\chi}m$ $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ (tableau 9)

pour les cations bivalents, on a les séquences

Affinité $Mn^{++} < Mg^{++} < Ca^{++} < Ba^{++}$ (fig. 1 d)

$\overline{\chi}m$ $Ba^{++} < Mn^{++} < Mg^{++} < Ca^{++}$ (tableau 1)

pour Ba^{++}, la conductivité est beaucoup plus faible que ne le laisse supposer la séquence des affinités.

Nous remarquerons, avec KORNGOLD (8) et BOULOT (7) que la conductivité est reliée à deux paramètres : l'affinité et la mobilité ionique. Ainsi, pour Ba^{++}, l'affinité (pouvoir complexant) du cation dans la membrane est élevée ; ce paramètre est plus déterminant que la mobilité.

La réticulation du matériau échangeur a une grande importance au point qu'il est possible de constater une inversion dans les séquences des conductivités pour les cations monovalents : celle de Cs^+ (2).

Plusieurs remarques se font jour :

La membrane est à base de résine échangeuse d'ions mais

en fait sa structure microscopique est différente et, le ou les modes de migration des ions au travers des différentes phases de ce matériau n'ont jamais été démontrés expérimentalement.

- Il semble qu'une différence fondamentale dans le mode de liaison (site fixe-cation) soit à l'origine du "passage" d'une conductivité proportionnelle à l'affinité à une conductivité inversement proportionnelle à l'affinité.

- On constate enfin que la conductivité augmente lorsque la concentration de la solution d'équilibre augmente. En accord avec SELEGNY et PRIGENT (39) et avec la plupart des auteurs, nous admettons qu'une part importante de cette augmentation est due à l'augmentation de la quantité d'électrolyte absorbé, mais aussi, comme nous le verrons par la suite, au gonflement de la membrane qui diminue lorsque la concentration de la solution d'équilibre augmente (la densité de charges fixes augmente).

- De nombreux auteurs trouvent des courbes de conductivité qui croissent lentement puis de plus en plus rapidement (49, 50, 51) ; certains émettent l'hypothèse d'un pallier aux très faibles concentrations de la solution d'équilibre (18), qui serait caractéristique d'une conductivité due aux seuls contre-ions (conductivité intrinsèque). BRIERE (59) a rappelé qu'une telle conductivité n'a jamais été déterminée expérimentalement.

- Membrane sous la forme de deux cations

La figure 8 donne une idée de ce que peut-être la conductivité de la membrane en présence de deux cations pour des concentrations relatives variables de la solution d'équilibre.

Il est clair que cette courbe est en première approximation caractéristique des concentrations relatives des cations dans la membrane.

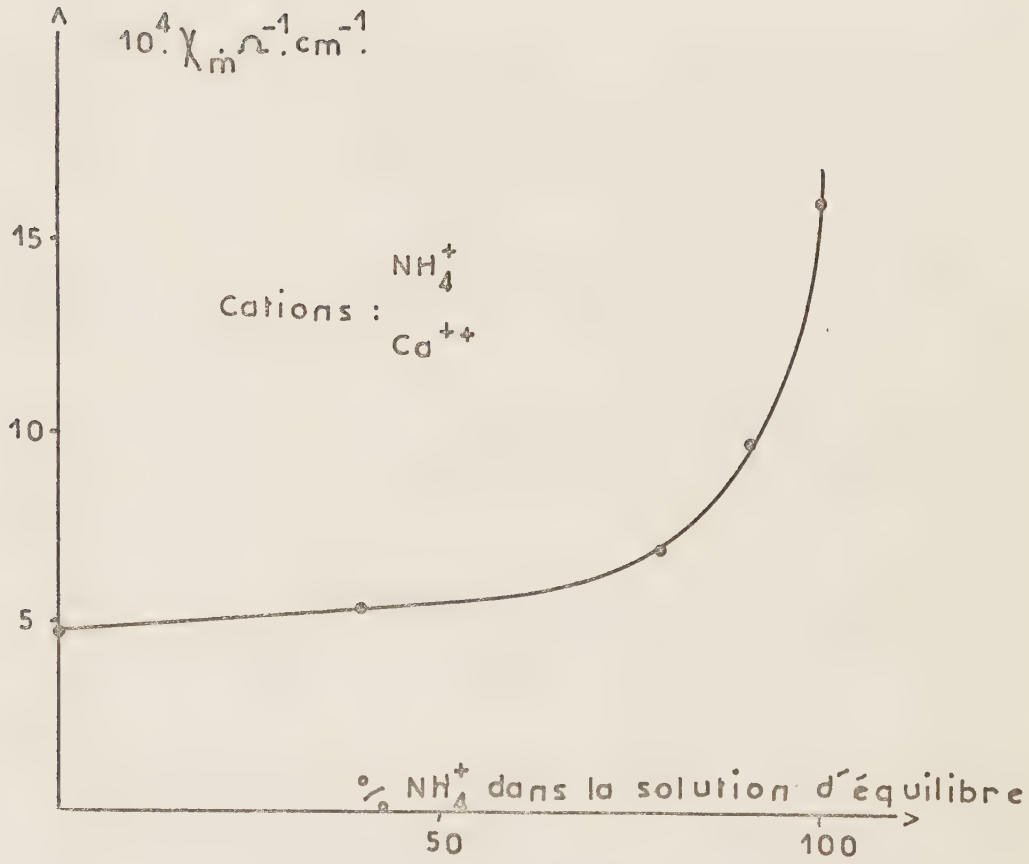


FIG 8 CONDUCTIVITE MEMBRANAIRE FONCTION DES PROPORTION RELATIVES DES CATIONS DANS LA SOLUTION

Les deux cations ayant des valences différentes, du fait de la sélectivité de la membrane, les proportions des 2 cations dans la membrane et dans la solution d'équilibre sont différentes :

$$\left(\frac{Ca^{++}}{NH_4^+}\right)_m > \left(\frac{Ca^{++}}{NH_4^+}\right)_s \qquad \text{(voir fig. I a)}$$

La forme de la courbe est caractéristique en première approximation, d'une forte concentration de Ca^{++} dans la membrane.

Comme précédemment, nous allons, dans les manipulations suivantes, opérer avec des concentrations totales de solutions d'équilibre de : 0,05 N - 0,2 N - 0,5 N. Dans chacune se trouvent deux cations de concentrations respectives : 0,025 N - 0,1 N - 0,25 N.

Les résultats sont groupés dans le tableau (2) et les figures (9), (10) et (11).

Sur ces figures, on a aussi représenté les conductivités des membranes en présence de chacun des deux cations séparément.
On remarque :

Lorsque deux cations de valence identique sont en présence, la conductivité est une moyenne des conductivités de chacun pris isolément.

Lorsque deux cations de valences différentes sont en présence, la conductivité, particulièrement aux faibles concentrations de la solution d'équilibre, est proche de celle que prend la membrane sous la forme du cation ayant la charge la plus élevée. Ceci est caractéristique de l'affinité et donc de la concentration dans la membrane du cation de charge supérieure.

Lorsque deux cations coexistent, la conductivité membranaire tend à se rapprocher de la conductivité qu'aurait la membrane en présence uniquement du cation qui entraîne la plus grande conductivité lorsque la concentration de la solution d'équilibre augmente (0,5 N). Le phénomène est naturel si on admet que la fixation préférentielle de l'ion de charge supérieure diminue lorsque la concentration en sel de la solution d'équilibre augmente.

Cations	C_s	R_s	Rtt	Rx	Rtt + Rx	Rm
$Na^+ + Mn^{++}$	0,05	108,70	122,70	0,650	123,350	14,650
	0,2	31,00	41,85	0,186	42,036	11,036
	0,5	14,24	21,85	0,085	21,935	7,69
$Na^+ + Al^{+++}$	0,05	111,10	155,40	0,666	I56,066	44,96
	0,2	31,75	60,30	0,190	60,490	28,74
	0,5	14,35	32,90	0,086	32,986	19,63
$Na^+ + K^+$	0,05	95,80	99,00	0,575	99,575	3,77
	0,2	26,10	28,63	0,156	28,786	2,68
	0,5	11,50	13,82	0,070	13,890	2,39
$Na^+ + Ba^{++}$	0,05	105,60	128,75	0,633	129,383	24,78
	0,2	29,90	44,50	0,179	44,679	14,77
	0,5	13,27	21,50	0,079	21,579	8,30
$Na^+ + Fe^{+++}$	0,05	–	–	–	–	–
	0,2	29,20	77,10	0,171	77,275	48,07
	0,5	14,00	30,38	0,084	30,46	16,46
$Ca^{++} + Mg^{++}$	0,05	112,30	123,30	0,674	123,974	11,674
	0,2	32,00	41,40	0,192	41,592	9,592
	0,5	14,43	22,20	0,086	22,286	7,856
$Ca^{++} + Ba^{++}$	0,05	108,50	127,30	0,651	127,951	19,451
	0,2	30,25	42,60	0,181	42,781	12,531
	0,5	13,67	22,83	0,082	22,912	9,242
$Ca^{++} + Al^{+++}$	0,05	111,80	145,00	0,67	145,67	33,87
	0,2	32,34	56,15	0,194	59,594	23,81
	0,5	14,75	28,90	0,084	28,988	14,238
$UO_2^{++} + Th^{4+}$	0,05	138,10	485	0,830	486	348
$UO_2^{++} + Ba^{++}$	0,05	127,50	154,70	0,760	155,4	27,9
$Ba^{++} + Al^{+++}$	0,05	110	141,30	0,600	141,900	31,900
	0,2	32,62	48,62	0,196	48,816	16,196
	0,5	14,64	25,30	0,088	25,388	10,748

Tableau 2 : Résistance et conductivité spécifique de la membrane RHONE-POULENC dans le cas de la présence de deux cations (voir tableau I)

Cations	C_s	Rm	$\frac{1}{Rm}$	$\frac{1}{R_s}$	$10^4.\chi_s$	$10^4.\bar{\chi}_m$
$Na^+ + Mn^{++}$	0,05	14,650	0,068	0,0092	65	2,88
	0,2	11,036	0,0906	0,0322	228	3,81
	0,5	7,69	0,1300	0,0702	497	5,51
$Na^+ + Al^{+++}$	0,05	44,96	0,0222	0,0090	63,6	0,94
	0,2	28,74	0,0347	0,0315	223	1,47
	0,5	19,63	0,0509	0,0696	492	2,16
$Na^+ + K^+$	0,05	3,77	0,2650	0,0104	73,6	11,23
	0,2	2,68	0,373	0,0380	269	15,8
	0,5	2,39	0,418	0,0870	615	17,7
$Na^+ + Ba^{++}$	0,05	24,78	0,0403	0,0095	67,2	1,71
	0,2	14,77	0,0677	0,0334	236	2,87
	0,5	8,30	0,1200	0,0754	533	5,08
$Na^+ + Fe^{+++}$	0,05	-	-	-	-	-
	0,2	48,07	0,0208	0,0342	242	0,88
	0,5	16,46	0,0607	0,0710	495	2,57
$Ca^{++} + Mg^{++}$	0,05	11,674	0,0856	0,0089	62,8	3,36
	0,2	9,592	0,1042	0,031	218	4,42
	0,5	7,856	0,1273	0,071	501	5,39
$Ca^{++} + Ba^{++}$	0,05	19,451	0,0514	0,0093	65,6	2,18
	0,2	12,531	0,0898	0,033	233	3,38
	0,5	9,242	0,1190	0,073	515	5,04
$Ca^{++} + Al^{+++}$	0,05	33,87	0,0295	0,0089	62,9	1,25
	0,2	23,81	0,042	0,0309	218	1,80
	0,5	14,238	0,0702	0,0677	478	2,98
$UO_2^{++} + Th^{4+}$	0,05	348	0,00287	0,00724	51,1	0,122
$UO_2^{++} + Ba^{++}$	0,05	27,9	0,0358	0,00784	55,3	1,52
$Ba^{++} + Al^{+++}$	0,05	31,900	0,0313	0,00909	64,2	1,327
	0,2	16,196	0,0617	0,0306	216	2,616
	0,5	10,748	0,0930	0,0683	482	3,94

Tableau 2 : suite

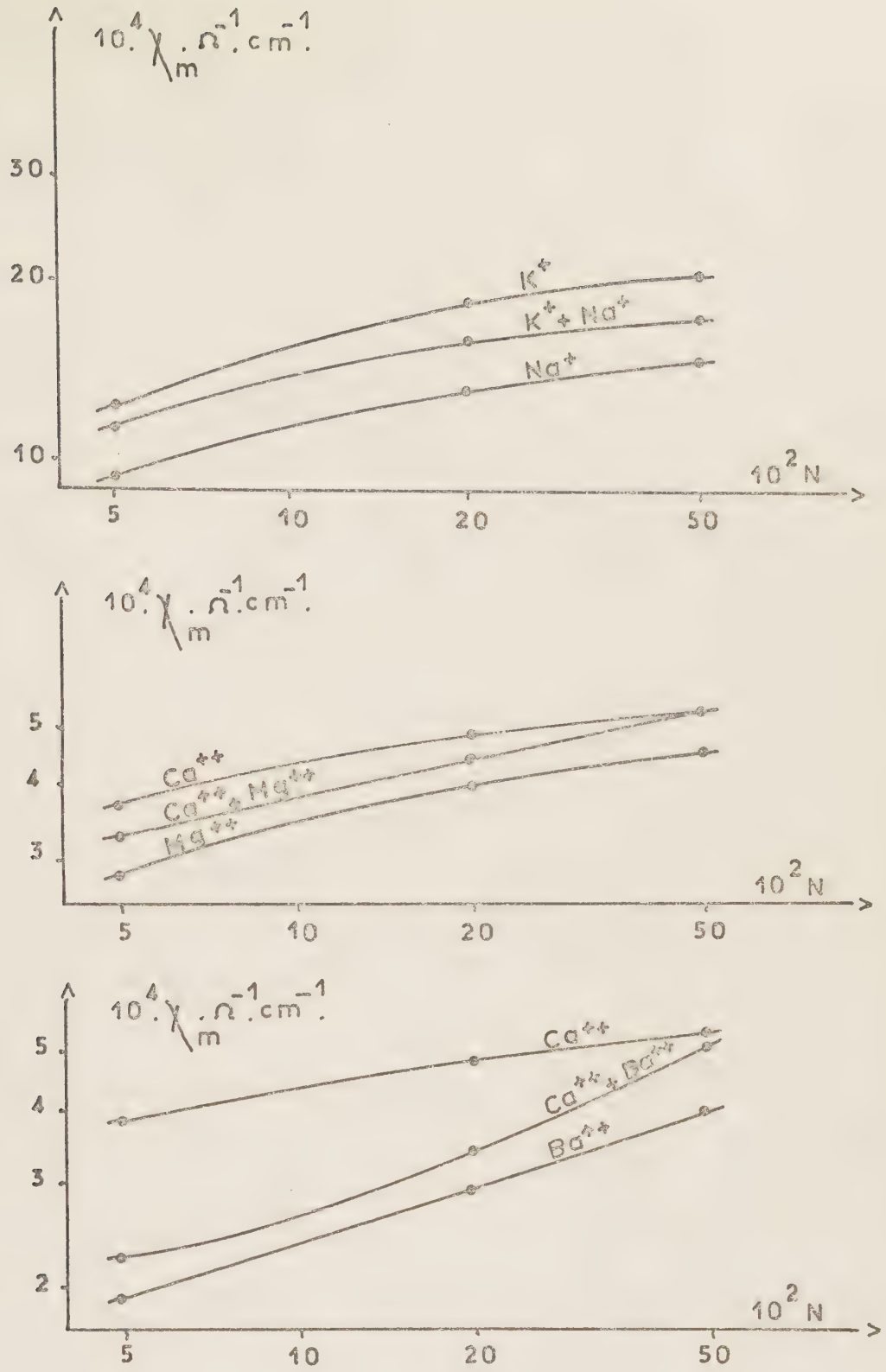


FIG 9 ETUDE COMPAREE DE LA CONDUCTIVITE MEMBRANAIRE SOUS LA FORME D'UN OU DE DEUX CATIONS EN FONCTION DE LA CONCENTRATION TOTALE DES SOLUTIONS D'EQUILIBRE (dans le cas de deux cations, même concentration pour chacun)

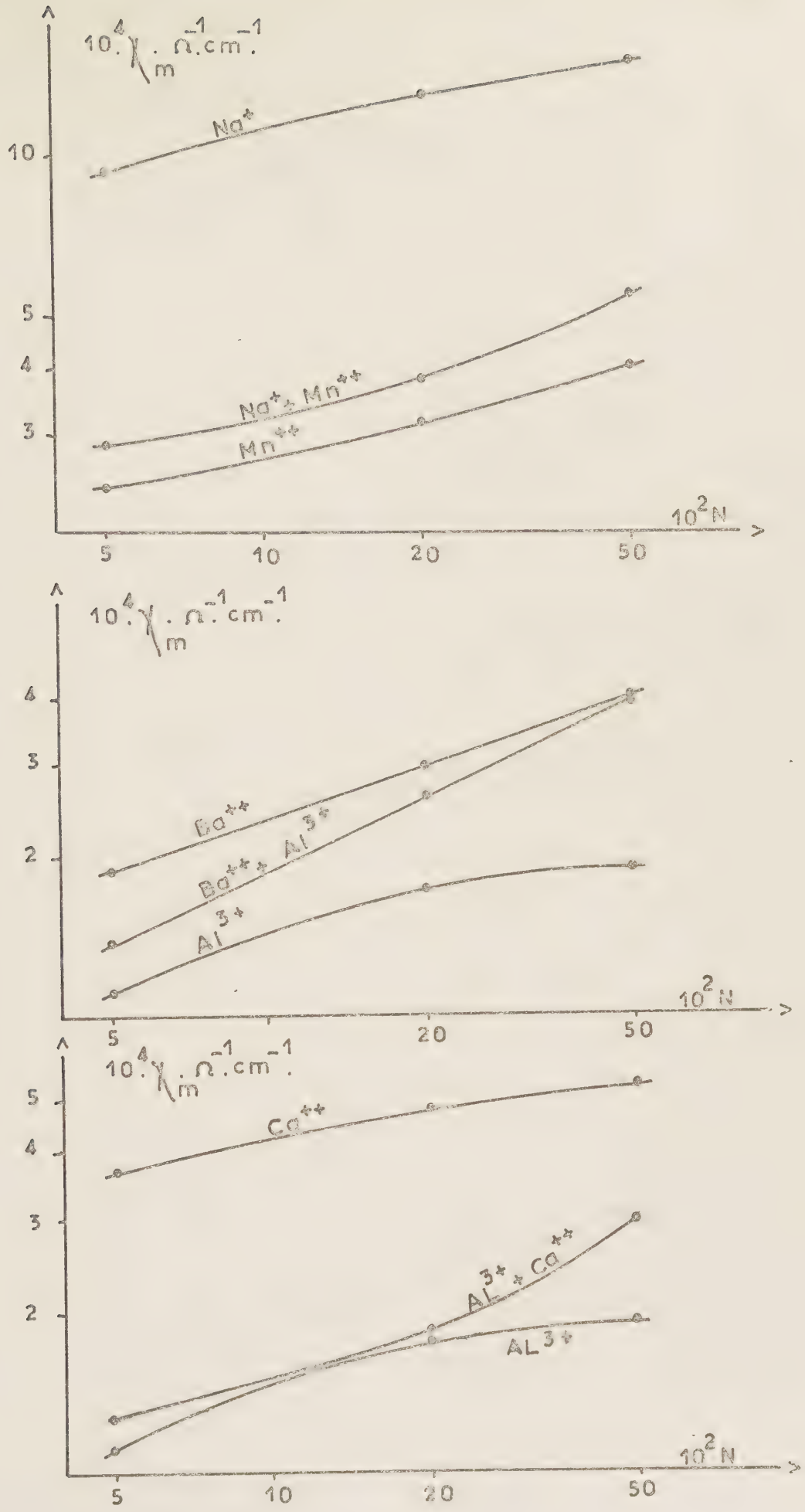


FIG 10 (voir FIG 9)

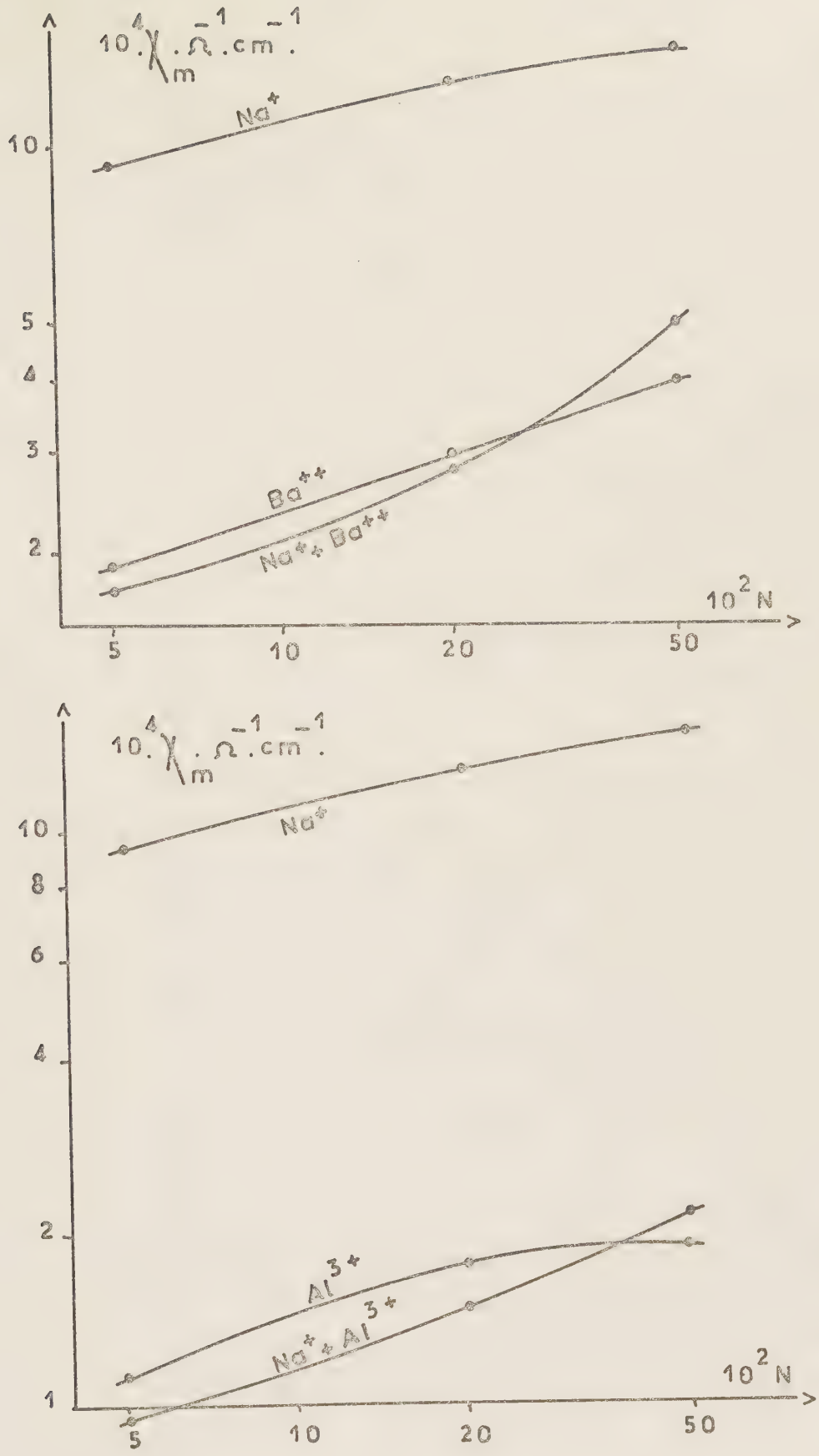


FIG 11 (voir FIG 9)

Les déterminations des conductivités membranaires nous permettent de constater (fig. 11), que dans le cas des couples Ba^{++}-Na^{+} et Al^{+++}-Na^{+}, la conductivité aux faibles concentrations de la solution d'équilibre est plus faibles dans le cas de la présence simultanée de ces deux cations que dans le cas de la présence de Ba^{++} seul ou de Al^{+++} seul.

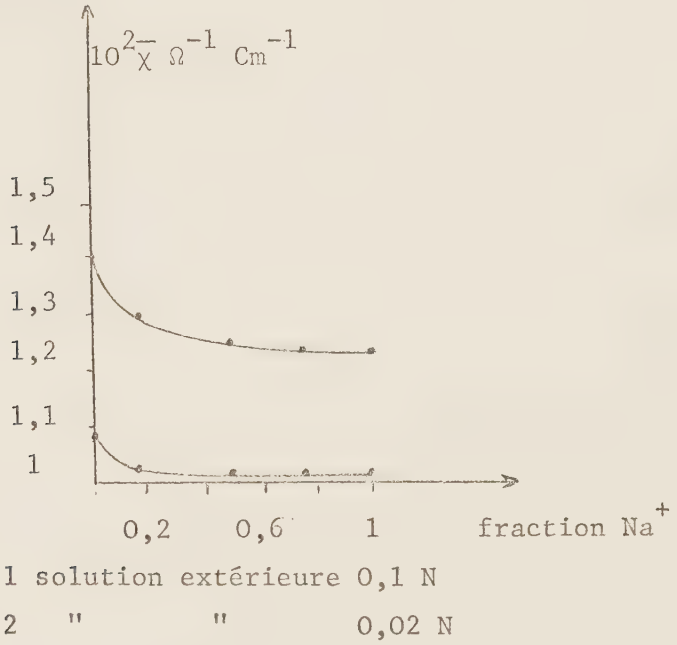
Ce comportement peut-être considéré comme caractéristique de l'effet d'écran : la présence du cation monovalent "renforce" l'attraction électrostatique exercée par les charges fixes sur le cation polyvalent. Celui-ci, en effet, retenu par un site, est attiré par le site voisin avec une force qui dépend de l'ion qui s'y trouve déjà retenu : lorsque celui-ci est un monovalent, le cation polyvalent subira cette attraction d'une façon plus intense que si le site était occupé par un polyvalent.

Cette représentation fait intervenir l'influence des ions déjà fixés sur la migration du cation polyvalent. On peut aussi s'intéresser à l'influence de ces mêmes ions sur la migration du cation monovalent et dire que la présence de polyvalents "atténue" l'attraction électrostatique entre le monovalent et la charge fixe. Or, pour ce dernier, la conductivité est précisément proportionnelle à cette attraction; il se déplacera donc plus difficilement si le site voisin est occupé par un polyvalent que s'il est occupé par un monovalent.

Dans les deux explications ci-dessus, la conséquence est identique : la conductivité dans le cas d'un mélange d'ions à tendance à diminuer. Expérimentalement, nous avons constaté le phénomène pour Ba^{++}, Al^{+++} et $Th4^{+}$, c'est à dire pour trois cations dont les complexes avec les sites échangeurs sont bien connus.

La localisation, dans certaines régions du matériau échangeur, du cation ayant la plus grande affinité, est une hypothèse

émise par MC HARDY et MEARES (25) pour justifier le comportement de la membrane en matière de conductivité



Conductivité spécifique fonction de la fraction Na^+ dans la membrane ZEO KARB 315 à 25°C (Na^+ en présence de Cs^+)(25)

Pour les cations Na^+ et Cs^+, ces auteurs ont obtenu des courbes dont la concavité est très prononcée.

Pour des concentrations de solution très faibles (2.10^{-2}N), le cation le moins mobile (Na^+), présent à vingt pour cent dans la membrane seulement, "impose" sa propre conductivité.

Dans le cas $Na^+ - Cs^+$, l'affinité de Cs^+ pour la membrane est supérieure à celle de Na^+.

Lorsque la membrane est sous forme Cs^+, la conductivité prend une certaine valeur. Si des Na^+ sont "ajoutés", une partie des Cs^+ (Cs^+ donnant une conductivité supérieure à Na^+), ceux localisés dans les régions où l'électroosmose est importante, est déplacée dans les régions où l'électroosmose est faible.

D'où une conductivité résultante se rapprochant rapidement de la conductivité de la membrane lorsque celle-ci est sous forme Na^+.

Ainsi les concentrations relatives des deux cations dans la membrane ne sont pas les seuls critères déterminant la conductivité, et ceci, même pour deux cations monovalents.

c - Précision des résultats

Les différentes sources d'erreurs ont plusieurs origines :

- micromètre = précision 0,005 mm c'est-à-dire 2 % pour 0,3 mm
- régularité de l'échantillon : en tout état de cause, dans le cas de la membrane que nous avons testée, on ne peut qu'avancer une épaisseur moyenne de l'échantillon sur lequel des écarts de 5 % ont été constatés lors de contrôles au Palmer.
- Température : la température introduit une erreur sur la lecture de R de 2 % par degré,
- Appareil de mesure : précision constructeur $5\ 10^{-3}$ (impédance et effet capacitif négligeables).
- Concentration des solutions d'équilibres :
  Etant donné que nos résultats sont déterminés par différence, l'erreur sera d'autant plus importante que la conductivité spécifique de la membrane sera proche de la conductivité spécifique de la solution. Les déterminations pour les cations bivalents et plus sont réalisées avec une précision de l'ordre de 3 %.

  Les déterminations pour les alcalins a faible concentration de la solution d'équilibre seront les moins précises (tableau 3). Par contre, notre méthode de mesure est très satisfaisante dans tous les autres cas.

L'essai de reproductibilité ci-dessous précise les écarts possibles lorsque la conductivité spécifique des membranes est proche de la conductivité spécifique de leurs solutions d'équilibre (cas le plus défavorable)

Cation	Numéro échantillon	Concentration solution d'équilibre	$10^4 \bar{\chi}_m$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$
H^+	1	0,05	71
	2	0,05	61
	3	0,05	45
	4	0,2	95
	5	0,2	95
	6	0,2	102
	7	0,5	105
	8	0,5	107
	9	0,5	107
Na^+	10	0,05	9,3
	11	0,05	9,3
	12	0,05	9,9
	13	0,2	14,9
	14	0,2	13,1
	15	0,2	13,7
	16	0,5	14,5
	17	0,5	15,0
	18	0,5	15,0

Tableau 3

III - NOMBRES DE TRANSPORT

a - Description du dispositif expérimental

La cellule (fig. 12)

Elle est constituée par quatre blocs assemblés par des tiges filetées. Un évidement est ménagé dans les blocs centraux, qui délimite le volume des deux compartiments lorsque la membrane et les deux blocs extrêmes sont en place.

L'étanchéité est assurée entre les blocs de chaque demi-cellule par des joints toriques, et entre les blocs centraux, par la membrane elle-même ; le diamètre de la surface active de celle-ci est de 30 mm.

Les électrodes (argent - chlorure d'argent) viennent se positionner dans les trous prévus à cet effet.

Choix des concentrations

Nous les avons choisies en fonction de plusieurs critères.
Les mesures de conductivité ayant été effectuées pour les trois concentrations de solution d'équilibre : 0,05 N - 0,2 N - 0,5 N, C_1 et C_2 seront choisies de telle sorte qu'elles encadrent au mieux ces concentrations.

Afin de limiter la diffusion et éliminer les risques de polarisation de concentration (42), on doit choisir un rapport de concentration faible (certains auteurs choisissent le rapport $\frac{C_1}{C_2} = 2$; nous avons pris $\frac{C_1}{C_2} = 10$.

Etant donné la précision que nous nous sommes fixés, ce rapport nous convient, bien qu'on perde sur l'idéalité de la mesure.

L'appareil de mesure

Il est constitué par un volmètre digital A 1481 Rochar au millième de millivolt. Plusieurs échelles sont possibles. Un inverseur du signe du potentiel permet de s'assurer de l'annulation des potentiels d'assymétrie d'électrode.

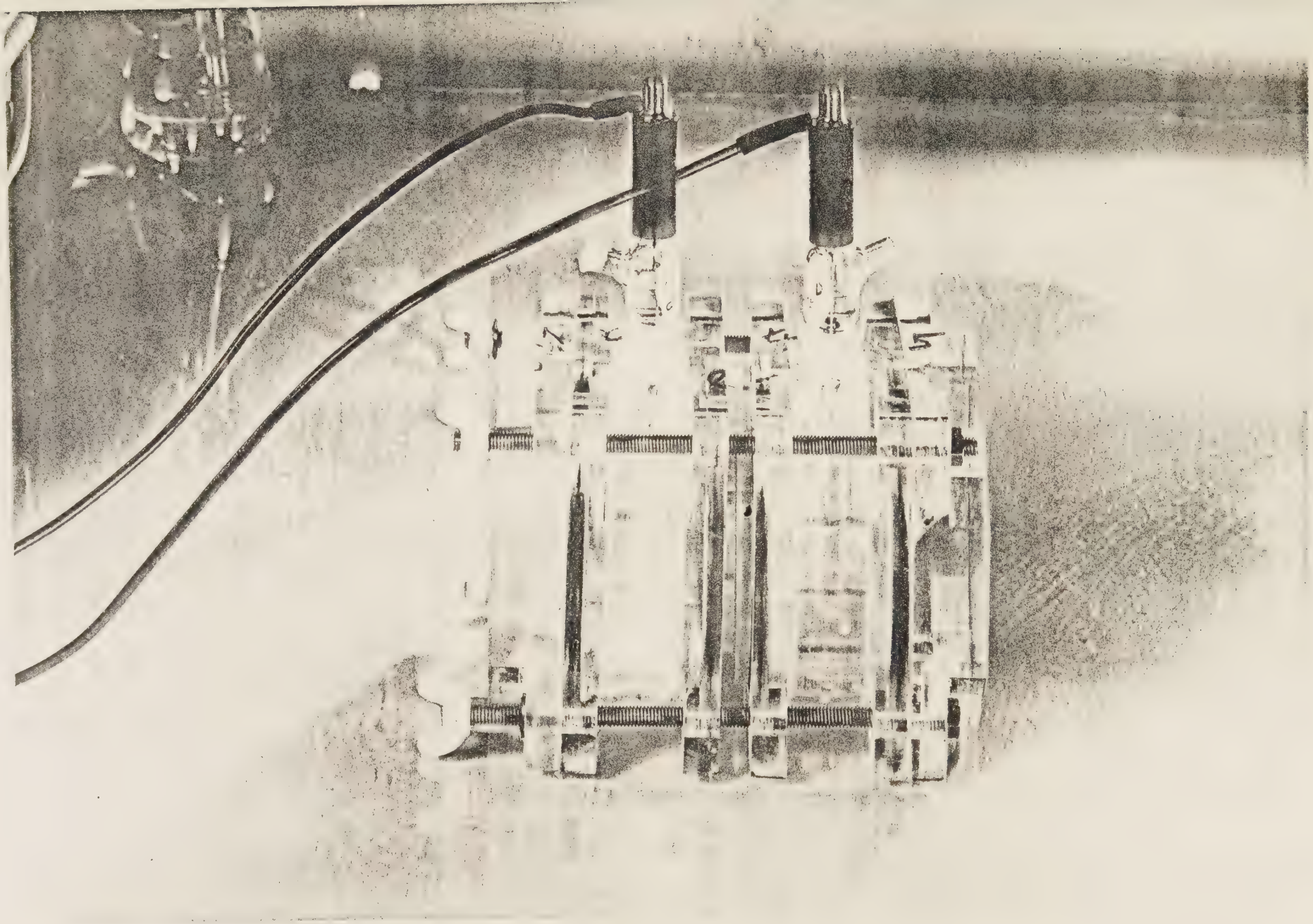


FIG 12 CELLULE A NOMBRES DE TRANSPORT

Mode opératoire (mesure de E)

Après avoir enserré la membrane préalablement en équilibre avec une des trois solutions de concentration 0,05 N - 0,2 N - 0,5 N, les deux compartiments sont remplis des solutions de concentration C_1 et C_2. On attend une demi-heure ; les solutions sont renouvelées ; après un quart d'heure, la déviation du millivoltmètre étant très faible, on est certain que les équilibres électrodes-solution d'une part, membranes-solutions d'autre part, sont pratiquement atteints ; le potentiel est relevé. La précision de la mesure est de l'ordre de 0,1 mV.

b - Résultats expérimentaux et discussion

Les valeurs des nombres de transport calculés à partir de mesures de potentiel et la formule de Kittelberger sont détaillées dans le tableau 4. Les coefficients d'activité des solutions ont été tirées de ROBINSON et STOKES (30) et HARNED et OWEN (31).

La figure 12' laisse apparaître des valeurs groupées pour chaque valence, avec une exception : le Baryum qui présente un nombre de transport relativement faible. Il est clair que le nombre de transport diminue lorsque la valence de l'ion augmente.

On remarque aussi que le nombre de transport décroît lorsque la concentration des solutions d'équilibre augmente, ce qui est normal si l'on considère que la quantité d'anion présent dans la membrane augmente avec les concentrations des solutions d'équilibrage.

Ces nombres de transport sont caractéristiques du passage préférenciel des cations par rapport à un anion commun : Cl^- ; ils n'hypothèquent absolument pas le passage préférenciel de tel cation par rapport à tel autre cation en électrodialyse : dans ce cas, les valeurs, comme le remarque PRIGENT (21), pour le couple Rb^+/Cs^+, dépendent des concentrations des solutions : pour des concentrations 0,01 N - 0,1 N, il y a accord, entre la méthode des potentiels et l'électrodialyse, mais pour les concentrations 1 N - 0,1 N, les nombres de transport sont "inversés".

PRIGENT admet que les hypothèses faites pour le calcul des nombres de transport par la formule de KITTELBERGER (41) sont à la limite de leur domaine de validité. Ceci nous amène à discuter d'une manière plus approfondie de la méthode que nous avons utilisée.

Cations	C_1	C_2	$\frac{C_2}{C_1}$	$\frac{\gamma_2}{\gamma_1}$	$\frac{C_2 \gamma_2}{C_1 \gamma_1}$	$\log \frac{C_2 \gamma_2}{C_1 \gamma_1}$	$59 \log \frac{C_2 \gamma_2}{C_1 \gamma_1}$	Eo	E	$\frac{t^+}{\frac{E + Eo}{2 Eo}}$
H^+	0,01	0,1	10	0,879	8,79	0,944	55,69		50,22	0,951
	0,05	0,5	10	0,908	9,08	0,958	56,52		49,16	0,935
	0,1	1	10	0,980	9,80	0,992	58,53		49,54	0,923
K^+	0,01	0,1	10	0,837	8,37	0,922	54,40		48,20	0,943
	0,05	0,5	10	0,791	7,91	0,898	52,98		44,10	0,916
	0,1	1	10	0,784	7,84	0,894	52,75		41,00	0,890
Na^+	0,01	0,1	10	0,866	8,66	0,938	55,34		47,84	0,932
	0,05	0,5	10	0,822	8,22	0,914	53,92		45,35	0,920
	0,1	1	10	0,73	7,3	0,863	50,92		43,49	0,920
Ca^{++}	0,01	0,1	10						16,15	
	0,05	0,5	10						14,20	
	0,1	1	10	0,960	9,60	0,982	28,97		13,65	0,666
Mg^{++}	0,01	0,1	10	0,785	7,85	0,895	26,40		16,80	0,818
	0,05	0,5	10	0,886	8,86	0,948	27,97		16,20	0,789
	0,1	1	10	1,085	1,085	1,09	32,15		16,30	0,753
Ba^{++}	0,01	0,1	10	0,683	6,83	0,834	24,60		9,95	0,693
	0,05	0,5	10	0,696	6,96	0,842	24,84		5,42	0,609
	0,1	1	10	0,796	7,96	0,900	26,55		2,80	0,558
Mh^{++}	0,01	0,1	10	0,675	6,75	0,829	24,45		17,35	0,855
	0,05	0,5	10	0,769	7,69	0,942	27,79		15,51	0,779
	0,1	1	10	0,934	9,34	0,986	29,09		14,40	0,747
Al^{+++}	0,01	0,01	10	0,553	5,53	0,744	14,62		2,90	0,599
	0,05	0,5	10	0,865	8,65	0,978	19,23		- 1,80	0,453
	0,1	1	10	1,605	16,05	1,782	35,03		- 3,10	0,456
UO_2^{++}	0,01	0,1	10	0,698	6,98	0,844	24,90		16,20	0,825
Th^{4+}	0,01	0,1	10	0,697	6,97	0,844	-		-25,60	-

Tableau 4 - Nombre de transport des cations dans la membrane Rhône-Poulenc.

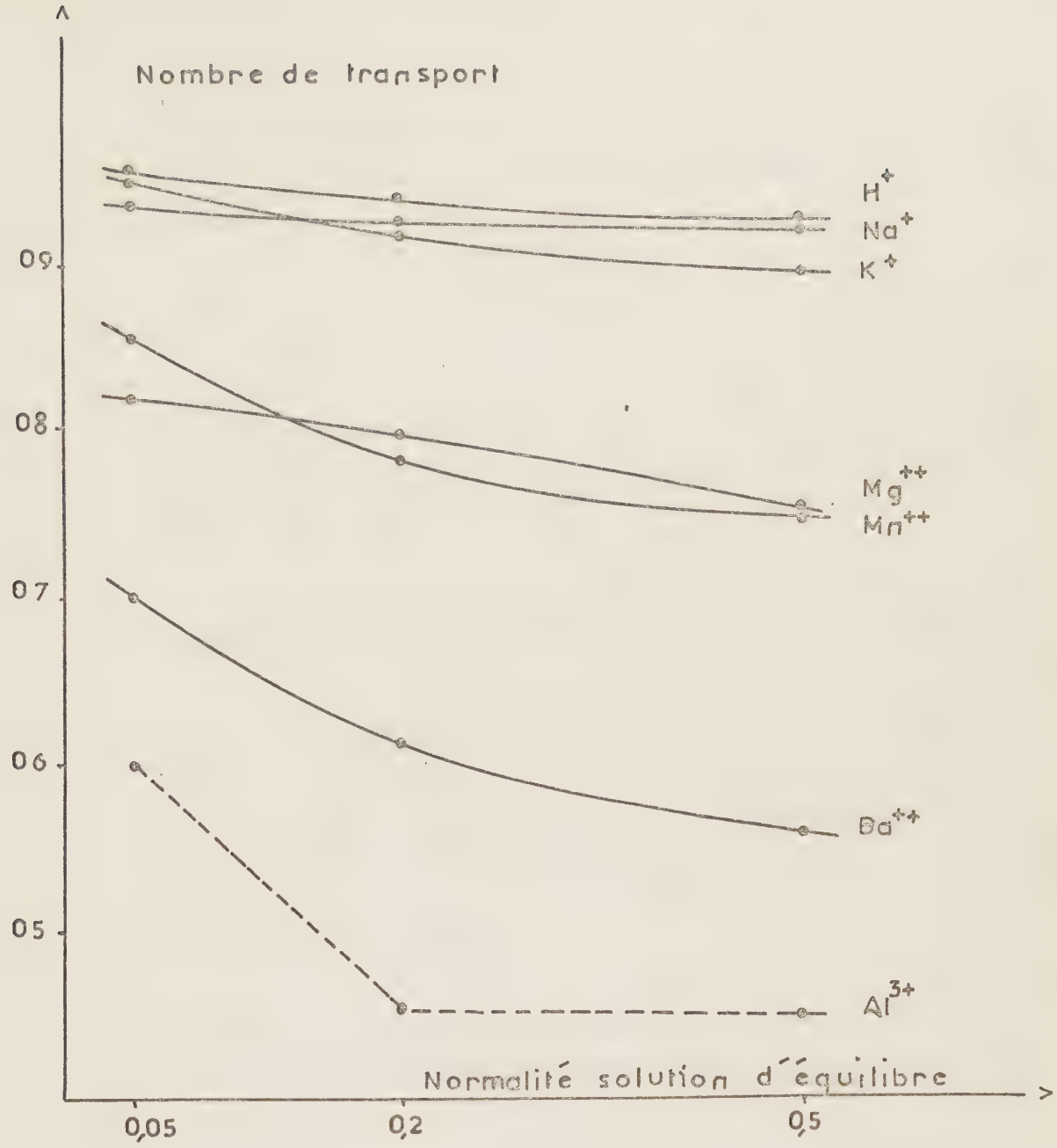


FIG 12' NOMBRE DE TRANSPORT DES CATIONS DANS LA MEMBRANE

c - Fiabilité des résultats de détermination de nombres de transport

Activité ionique dans la membrane

L'équation que nous avons utilisée pour calculer le potentiel de membrane est en fait l'équation de TEORELL (28), MEYER et SIEVERS (29).

D'après NAGASAWA (32), le potentiel est une relation linéaire de l'activité avec une pente légèrement plus faible que RT/F ; un tel comportement est, selon lui, caractéristique de l'activité anormale du cation à l'intérieur de la membrane ; il donne en fait une équation pour des cations bivalents qui semble estomper cette différence de pente.

Certains auteurs, cités par HARNED et OWEN (31), donnent des valeurs particulières aux potentiels dus aux cations bivalents.

Etant donné le but que nous nous sommes fixé (comparatif), il ne nous a pas semblé utile d'avancer au delà dans la théorie, et nous avons calculé, dans le cas de chaque cation, le potentiel de NERNST par la relation :

$$E_o = \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{c_1 \ f_1}{c_2 \ f_2}$$

avec : n : valence du cation

c_1, c_2 : concentrations des solutions de part et d'autre de la membrane

f_1, f_2 : coefficients d'activité des solutions de part et d'autre de la membrane.

Electroosmose; Comparaison des méthodes: Potentiel - Hittorf

L'effet de l'agitation des solutions sur la valeur du potentiel pourrait être développé (33), mais il semble, selon SCATCHARD (65) et, plus récemment GRAYDON, KRESSMAN et TYE (34-26), qu'un autre facteur doit être considéré : le transport d'eau consécutif à la conductivité par convection, appelé encore électroosmose.

Les ions sont "entourés" d'un "cortège" de molécules d'eau. Lorsqu'ils se déplacent ils entraînent donc de l'eau avec eux. Pour une membrane cationique où la majorité des ions qui se déplacent sont des cations, l'eau va être entraînée de préférence dans le sens de migration de ces cations. Le cation se déplace donc, en fait, par rapport à cette eau entraînée, d'une part, et par rapport à la membrane d'autre part. Le déplacement de l'eau par rapport à la membrane est caractéristique de l'électroosmose. GRAYDON a montré que la plus grande partie de l'écart entre le potentiel théorique et le potentiel mesuré était dû au transport d'eau, et cela, aussi bien pour les solutions diluées que pour les solutions concentrées (34).

Le potentiel mesuré, dans le cas de Na^+, se rapproche selon cet auteur de la relation :

$$Ec = Ei - t_{Cl} \frac{2RT}{F} \ln \frac{a_{\pm}\ (NaCl)I}{a_{\pm}\ (NaCl)II} + tw \frac{RT}{F} \ln \frac{a\ (H_2O)I}{a\ (H_2O)II}$$

avec :

Ec = potentiel mesuré de part et d'autre d'une membrane polystyrènesulfoné.

Ei = potentiel à l'idéalité (membrane perméable aux seuls cations)

tw et t_{Cl} représentent les moles d'eau et des ions chlorure transférées par Faraday (nombre de transfert).

Mc HARDY et MEARES (25) précisent l'influence du transport d'eau sur la détermination du nombre de transport par la méthode de HITTORF (fig.13).

On remarque, en particulier, que les nombres de transport déterminés par la méthode des potentiels sont plus proches des valeurs déterminées par la méthode de HITTORF, avec correction, que des valeurs déterminées par cette même méthode sans correction.

On peut estimer qu'aux faibles concentrations des solutions d'équilibre, les méthodes sont comparables.

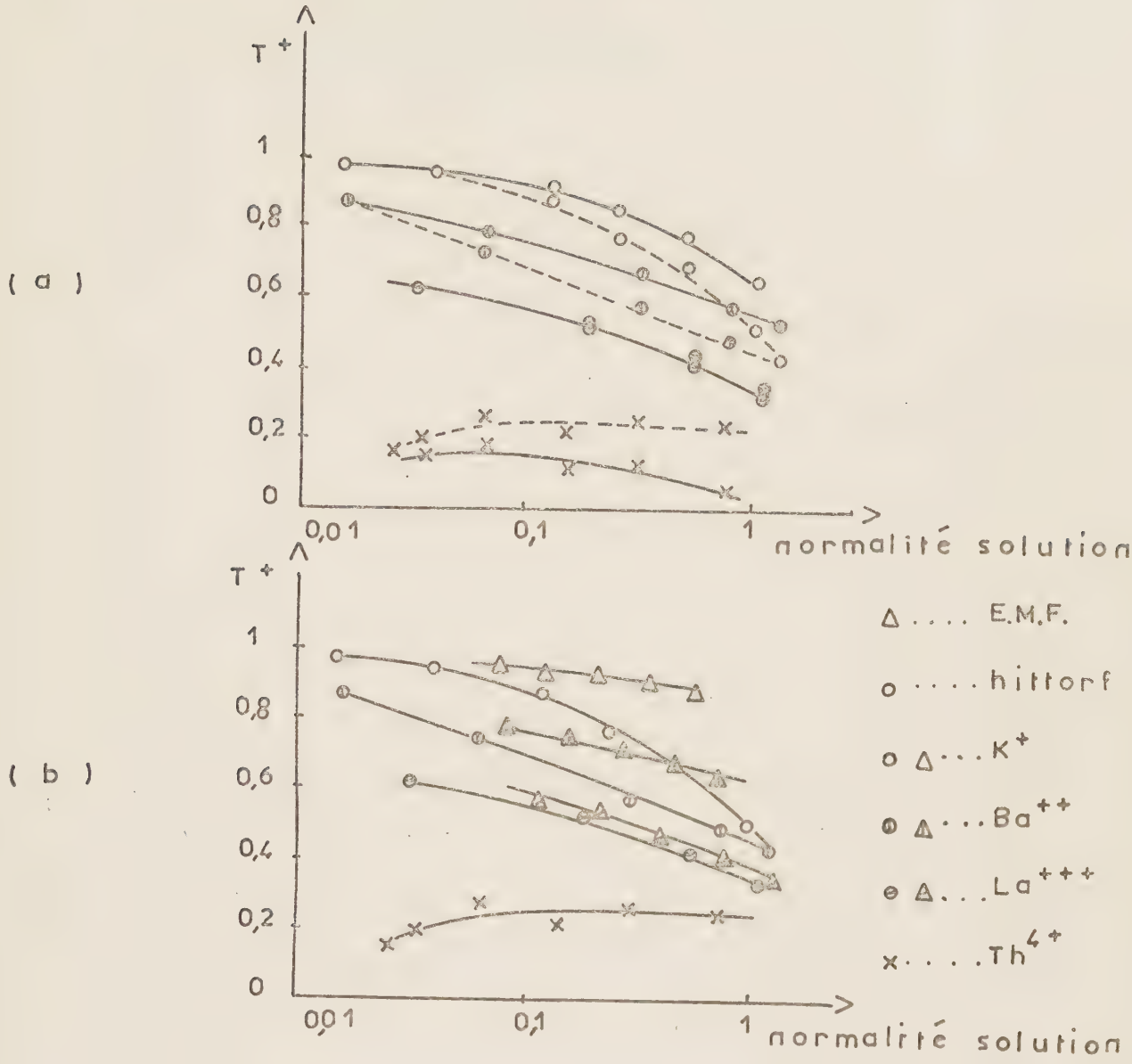


Fig. 13 (a) : nombres de transport déterminés par la méthode de hittorf avec et sans correction du transport d'eau

(b) : comparaison des valeurs des nombres de transport determinés par la méthode de hittorf et par la méthode des potenciels (63)

BOULOT (7) fait état de l'influence de la température sur la détermination du nombre de transport (fig. 14). On remarquera en particulier les écarts qui existent entre les valeurs suivant la méthode utilisée.

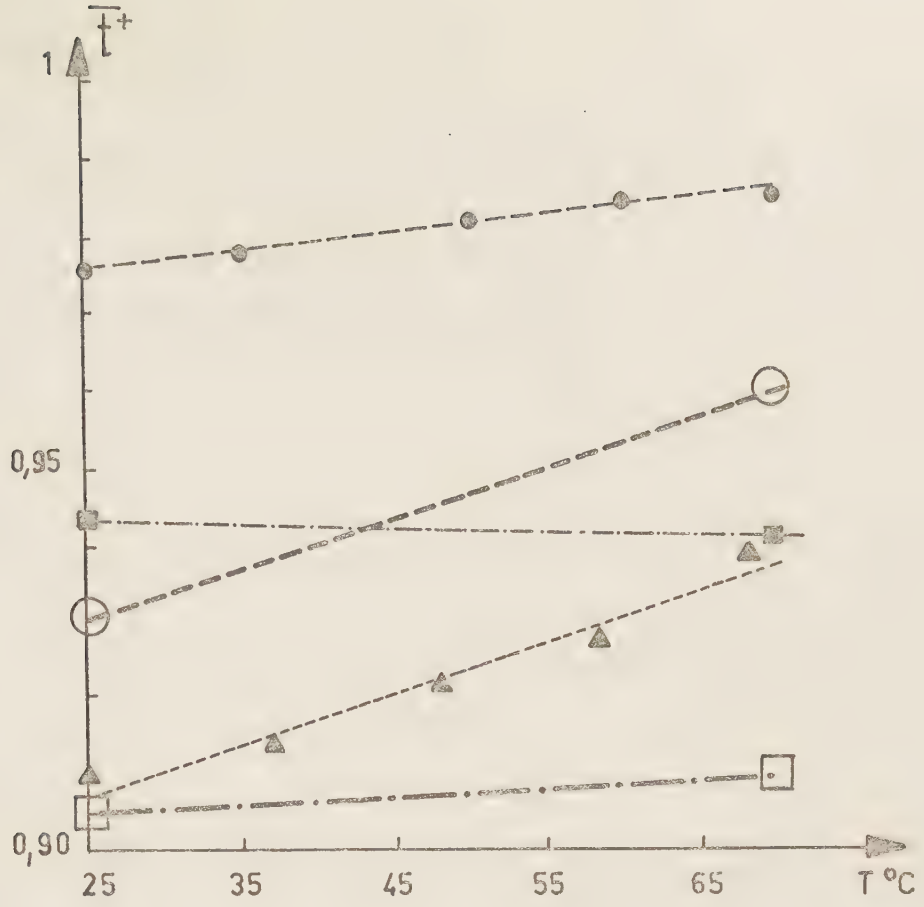


Figure 14 : Représentation de l'évolution avec la température des nombres de transport de l'ion compensateur dans la membrane IONAC MC 3470 XL, pour NaCl et $CaCl_2$, obtenus par trois méthodes différentes (7)

—·□·— Electrodialyse dans $CaCl_2$ 0,3 eq/l

- - -⊖- - - " " NaCl 0,3 eq/l

—·—·▣—·— Calcul pour $CaCl_2$ 0,3 eq/l à partir des valeurs de $\overline{Y}$ et J

———●——— Calcul pour NaCl 0,3 eq/l à partir des valeurs de $\overline{Y}$ et J

- - - - - -▲- - - - - Mesure de potentiels de concentration entre NaCl 1,2 et 0,6 eq/l

IV - GONFLEMENT (tableau 5, figure 15)

Il représente le pourcentage d'eau en poids qui pénétre dans la membrane. Cette quantité est déterminée simplement par différence entre deux pesées : la première après avoir extrait l'échantillon de sa solution d'équilibre et l'avoir essuyé soigneusement (mg), la seconde après passage à l'étuve à 45° pendant 24 heures (ms). On a :

$$H_2O\ \% = \frac{mg - ms}{mg} \cdot 100$$

La quantité d'eau résiduelle après étuvage est faible.

- Gonflement de la membrane lorsqu'elle est en présence d'un seul cation

  - Le gonflement est lié aux répulsions des charges fixes de l'échangeur et aux activités des ions dans la membrane et dans la solution d'équilibre (56). BOULOT (7) et BRAUD (36) font de plus remarquer que la décroissance du gonflement est plus accentuée pour des ions compensateurs monovalents, que pour des ions bivalents (résine DUOLITE E.S. 28 - membrane IONAC 3470 x 2)

    D'une manière générale, il est admis que plus l'affinité d'une résine pour un ion compensateur est élevée, plus son gonflement est faible.

    En fait, pour la série des cations monovalents, on a bien (tableau 9, figure 1 a)

    gonflement : $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > CS^+$
    affinité : $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < CS^+$

    Par contre, le gonflement pour K^+ est inférieur au gonflement pour Mn^{++}, Ca^{++} et Mg^{++} qui ont une affinité plus grande (figure 15 et 1a)

    Nous constatons aussi que si le gonflement diminue lorsque l'affinité augmente pour les cations monovalents, par contre, pour les cations Mn^{++}, Mg^{++}, Ca^{++}, les séquences sont inversées (figure 15 et 1a)

		C (normalité)	m.s. (g)	m.g. (g)	H_2O %
Membrane RHONE-POULENC C67890 PO	ClK	0,05	0,5688	0,6903	21,36
		0,2	0,5593	0,6703	19,85
		0,5	0,5451	0,6500	19,24
	ClNa	0,05	0,547	0,689	26,02
		0,2	1,0580	1,3280	25,52
		0,5	0,548	0,681	24,38
	Cl_2Ca	0,05	0,5488	0,6782	23,58
		0,2	0,5595	0,6877	22,91
		0,5	0,545	0,6583	20,79
	Cl_2Mg	0,05	0,550	0,6690	21,63
		0,2	0,5692	0,6852	20,38
		0,5	0,5846	0,6988	19,53
	Cl_2Mn	0,05	0,584	0,710	21,57
		0,2	0,578	0,696	20,41
		0,5	0,560	0,668	19,3
	Cl_2Ba	0,05	0,5787	0,6920	19,58
		0,2	0,5939	0,7050	18,71
		0,5	0,5869	0,6960	18,59
	Cl_3Al	0,05	0,5556	0,6645	19,60
		0,2	0,5517	0,6575	19,18
		0,5	0,5692	0,6724	18,13
Membrane PERMAFLEX c.20	ClNa	0,2	0,5810	0,8700	50

m.s : masse sèche

m.g : masse gonflée

Tableau 5 - Gonflement fonction de la normalité de la solution d'équilibre

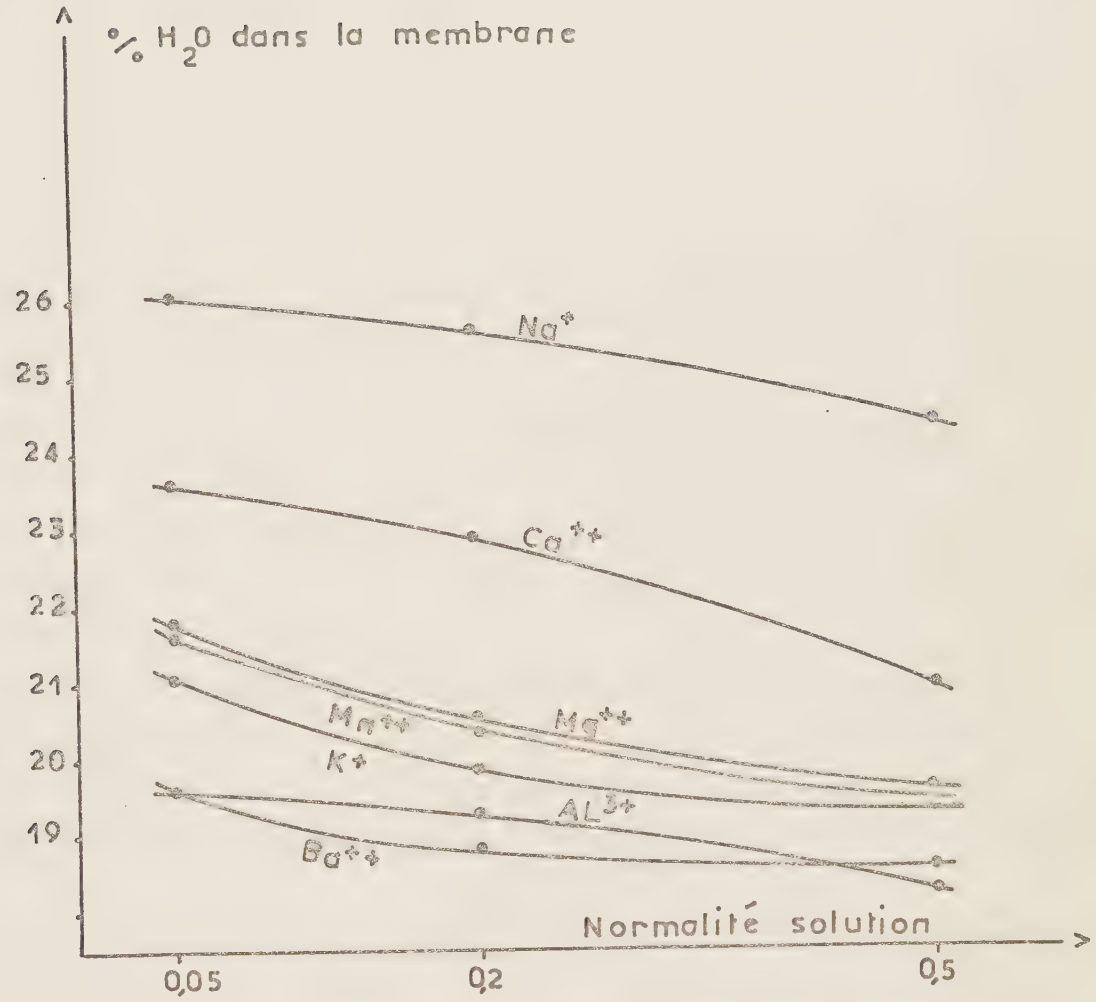


FIG 15 GONFLEMENT DE LA MEMBRANE POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE LA SOLUTION D'EQUILIBRE

. Le nombre d'hydratation des cations joue un rôle important dans le gonflement (1), (2), (3).

Pour les cations monovalents, on constate bien que le gonflement est proportionnel au nombre d'hydratation (tableaux 6 et 9). Par contre, le nombre d'hydratation de Mg^{++} est supérieur à celui de Ca^{++} et les gonflements correspondant à ces deux cations sont inversés.

Certains auteurs, tel NAREBSKA et BASINSKI (37) ont en fait remarqué qu'il n'y a pas correspondance entre le gonflement d'une même membrane en présence de cations tels que Al^{+++} ou Th^{4+} et les nombres d'hydratation : le gonflement étant nettement plus faible que ne le laisseraient prévoir les nombres d'hydratation, on peut penser que ce défaut d'eau dans la membrane est consécutif à une perte de l'eau d'hydratation du cation (38). Celui-ci se trouverait donc dans la membrane faiblement "entouré" de molécules d'eau et serait fortement attiré par les charges fixes.

Le cas du Magnésium est une illustration de cette théorie : son nombre d'hydratation est supérieur à celui du calcium ; le gonflement qu'il engendre est inférieur au gonflement engendré par ce cation (il y a donc perte d'eau lorsque Mg^{++} pénètre dans la membrane).

Il existe en effet une action réciproque entre la perte d'eau du cation hydraté au moment où il pénètre dans l'échangeur et le taux de pontage de celui-ci.

PRIGENT, (21), distingue trois catégories de résines : peu pontées, modérément pontées, très pontées, suivant que la nature des ions compensateurs monovalents intervient peu, beaucoup, ou fortement au point que la séquence des nombres d'hydratation des cations soit inversée par rapport à la séquence des gonflements.

En comparant nos résultats à ceux de cet auteur pour Na^{+} et K^{+}, on constate que la différence des gonflements est supérieure dans le cas de notre membrane. En conséquence, la membrane Rhone Poulenc C 67 890 PO est moins pontée que la membrane ZEROLIT C 20.

. Nos résultats expérimentaux laissent apparaître que le gonflement diminue lorsque la concentration de la solution d'équilibre augmente, ce qui est normal, car l'eau pénètre d'autant plus dans la membrane par osmose que l'écart des concentrations ioniques entre celle-ci et la solution extérieure est grand. Or, pour les concentrations de la solution extérieure comprises entre 0,05 N et 0,5 N, les concentrations dans la membrane varient peu et sont de l'ordre de 2 N. L'osmose sera donc plus importante dans le cas d'une concentration de la solution extérieure de 0,05 N.

- Gonflement de la membrane lorsqu'elle est en présence de deux cations

Nous avons déterminé le gonflement de la membrane lorsqu'elle a été équilibrée avec des solutions contenant deux cations à des concentrations identiques (concentrations totales : 0,05 N - 0,2 N - 0,5 N). La figure (16) montre que ce gonflement est "intermédiaire" entre les gonflements obtenus lorsque la membrane est en présence d'un seul cation.

Dans le cas de deux cations de valences différentes (Ba^{++}-Na^{+}), la quantité de Ba^{++} est supérieure à celle de Na^{+} dans la membrane ; on n'en obtient pas moins un gonflement plus proche du gonflement dans le cas de Na^{+} seul que dans le cas de Ba^{++} seul : une faible quantité du cation gonflant beaucoup, apportée à la membrane gonflée avec le cation gonflant peu, entraîne une variation importante du gonflement. Ces résultats sont à rapprocher de la détermination des conductivités de la membrane en présence de deux cations (figure 17), où au contraire cette conductivité sous la forme de ces deux cations est pratiquement celle de la membrane sous forme Ba^{++}.

Autrement dit en matière de conductivité membranaire lors de la présence de deux cations, le cation le moins mobile influe plus que le cation le plus mobile ; en matière de gonflement, lors de la présence de deux cations, le cation gonflant le plus influe plus que le cation gonflant le moins.

La variation inverse des deux propriétés est naturelle et correspond à une relation de cause à effet généralement observée. Nos déterminations ont le mérite de l'avoir mis en évidence pour des formes mixtes.

On remarque enfin que le gonflement de la membrane en présence de deux cations se rapproche d'autant plus de son gonflement lorsqu'elle est en présence du seul cation donnant le gonflement le plus important, que la solution d'équilibre est concentrée. Ceci est normal si on considère que la sélectivité diminue lorsque la concentration de cette solution d'équilibre augmente et qu'en conséquence la concentration du cation gonflant le plus augmente.

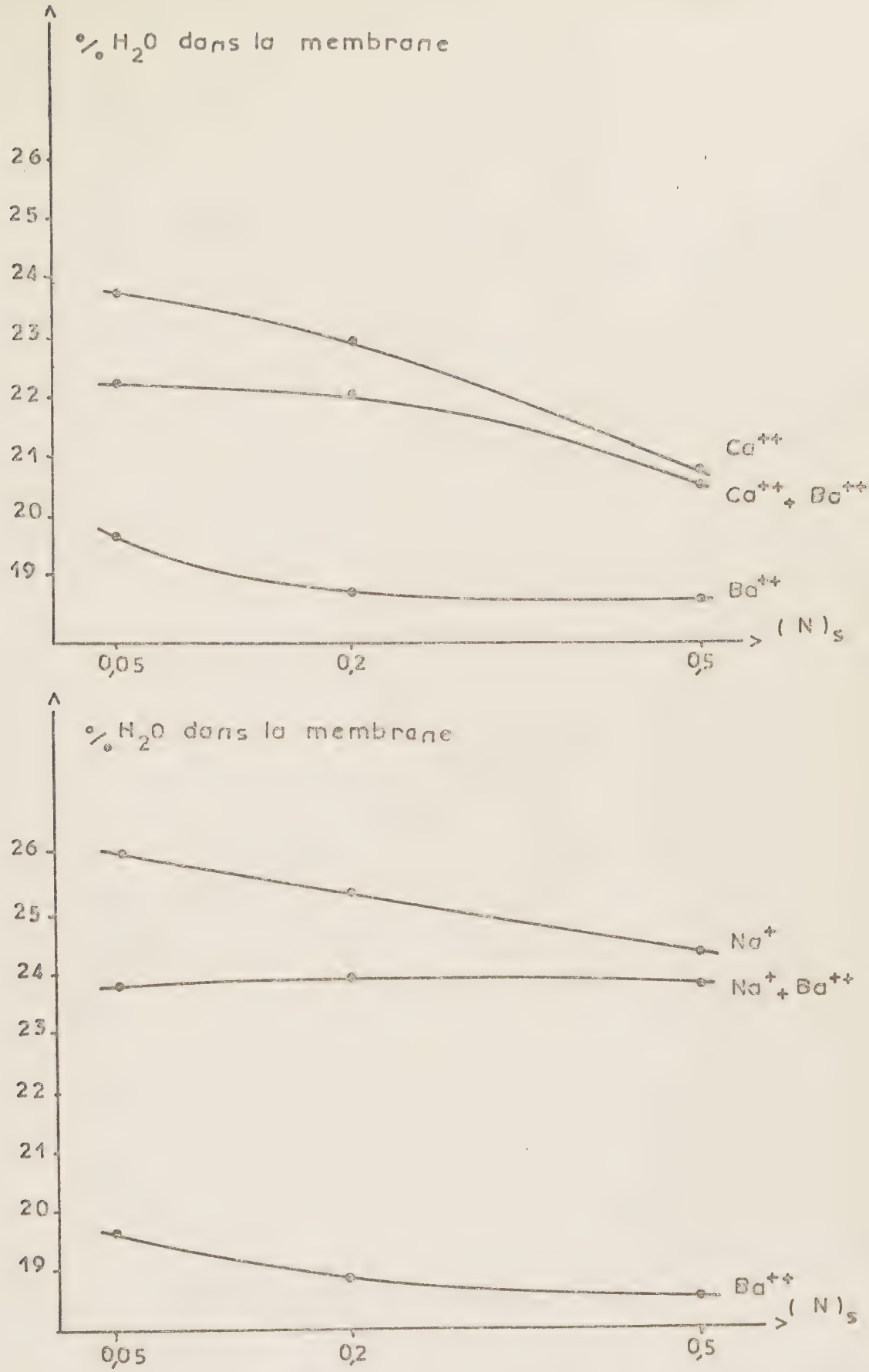


FIG 16 ETUDE COMPAREE DU GONFLEMENT DE LA MEMBRANE EN PRESENCE D'UN OU DE DEUX CATIONS EN FONCTION DE LA CONCENTRATION TOTALE DE LA SOLUTION D'EQUILIBRE (dans le cas de la présence de deux cations : même concentration pour chacun)

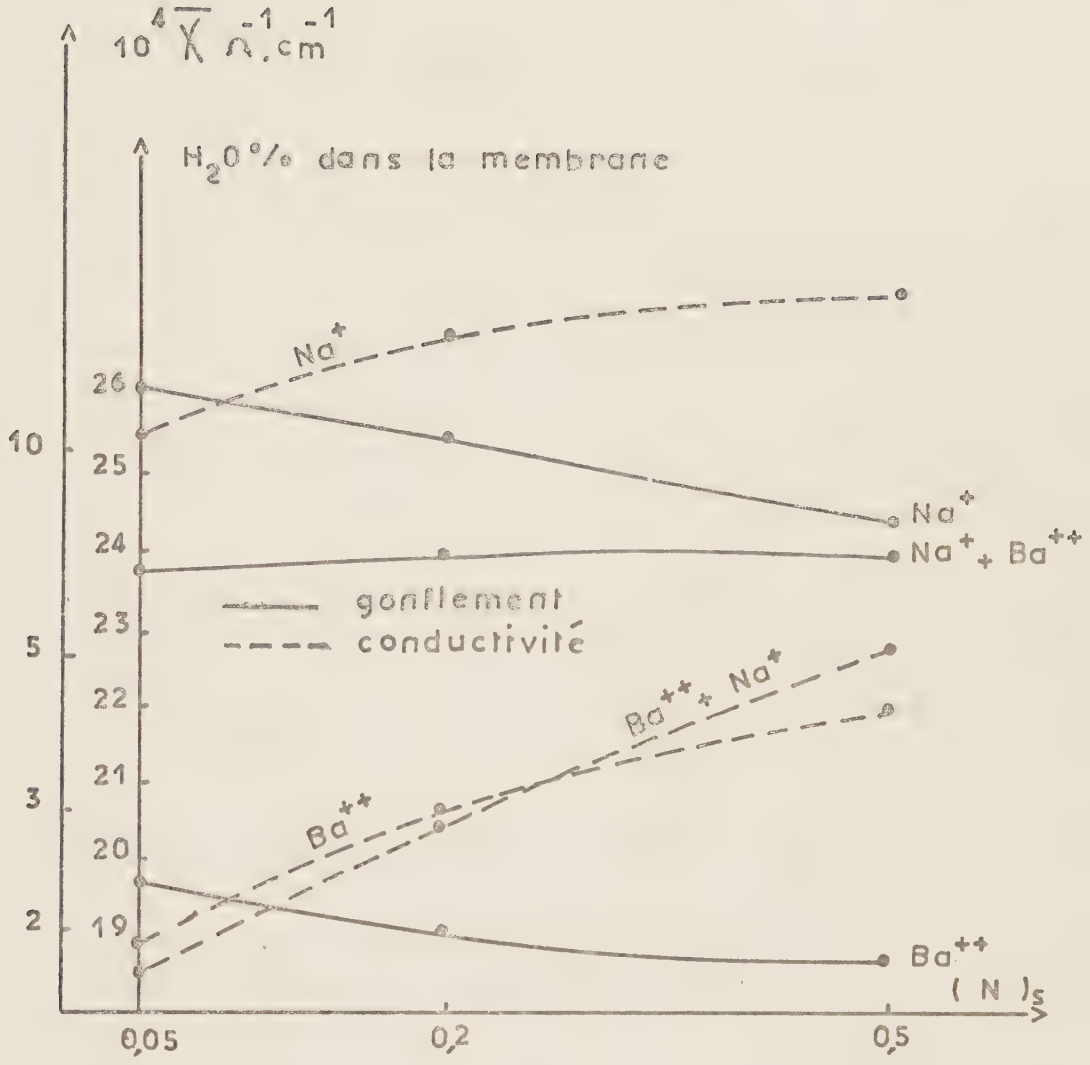


FIG 17 GONFLEMENT ET CONDUCTIVITE

V. - ELECTROLYTE ABSORBE

Une des caractéristiques de cet électrolyte est d'être extractible à l'eau.

La manipulation consiste à prélever les échantillons en équilibre avec leurs solutions respectives, les essuyer soigneusement, et les placer dans des erlemeyers avec 50 cm3 d'eau bidistillée sous agitation pendant dix huit heures. On dose ensuite les chlorures contenus dans la solution, au nitrate d'argent ; le point équivalent est enregistré par potentiométrie (Tacussel type TA3A et type EPL1), sur électrode sélective ORION.

Une deuxième mise en contact des échantillons avec une nouvelle fraction d'eau bidistillée est effectuée pendant dix huit heures afin de s'assurer que 98 % au moins de l'électrolyte absorbé ont été désorbés lors de la première mise en contact.

Résultats et discussion (tableau 7 - figure 18)

La présence d'anions dans l'électrolyte absorbé est la cause de l'écart à l'idéalité du matériau échangeur.

On remarque une exclusion pour Na^+ supérieure à K^+ en accord avec PRIGENT (21) pour une membrane équivalente.

En utilisant le tableau ci-dessous, on peut rapprocher les résultats des rayons ioniques et des nombres d'hydratation.

	u_+ ($cm^2\ V^{-1}S^{-1}$)	R (Angstrom)	n.
L_i^+	$4\ 10^{-4}$	0,60	3,3
Na^+	$5,3\ 10^{-4}$	0,95	1,5
K^+	$7,6\ 10^{-4}$	1,33	0,6
Rb^+		1,48	
C_s^+		1,69	0
Mg^{++}		0,65	7
Ca^{++}		0,99	5,2
Ba^{++}		1,35	2
Al^{+++}		0,50	
La^{+++}		1,15	
Cl^-	$7,9\ 10^{-4}$	1,81	

Tableau 6 - Caractéristiques des ions en solution

$\overline{u}_+$: mobilité (19)

n : nombre d'hydratation (25 et 3)

R : rayon ionique (dans le cristal) (19)

	Sels	Normalité totale	g Cl^- dans 20 cm2 membrane	10^5 méq Cl^- dans 1 cm2 membrane
	Hcl	0,05	44	6,3
		0,2	156	22
		0,5	120	60
	Nacl	0,05	50	7,3
		0,2	180	25,6
		0,5	480	69
	Kcl	0,05	63	9
		0,2	215	30,7
		0,5	630	90
	$Mgcl_2$	0,05	77	11
		0,2	224	33
		0,5	560	80
(a)	$Mncl_2$	0,05	78	11,2
		0,2	235	33,5
		0,5	600	85
	$Bacl_2$	0,05	104	14,8
		0,2	410	58
		0,5	1000	143
	$Alcl_3$	0,05	100	14,3
		0,2	265	38
		0,5	560	80
	UO_2^{++}	0,05	62	8,9
	Th^{4+}	0,05	240	34
		0,2	960	137
	1/2 Nacl + 1/2 Kcl	0,05	68	9,7
		0,2	200	28,5
		0,5	628	90
	1/2 Nacl + 1/2 Mncl2	0,05	92	13,1
		0,2	248	35,5
		0,5	712	102
(b)	1/2 Nacl + 1/2 $Bacl_2$	0,05	128	18,4
		0,2	472	67,5
		0,5	1052	150
	1/2 Nacl + 1/2 Alcl3	0,05	104	14,9
		0,2	376	54
		0,5	736	104

Tableau 7 – Quantité d'électrolyte absorbé pour différentes concentrations globales de la solution d'équilibre (dans le cas de deux cations, mêmes concentrations pour chacun).

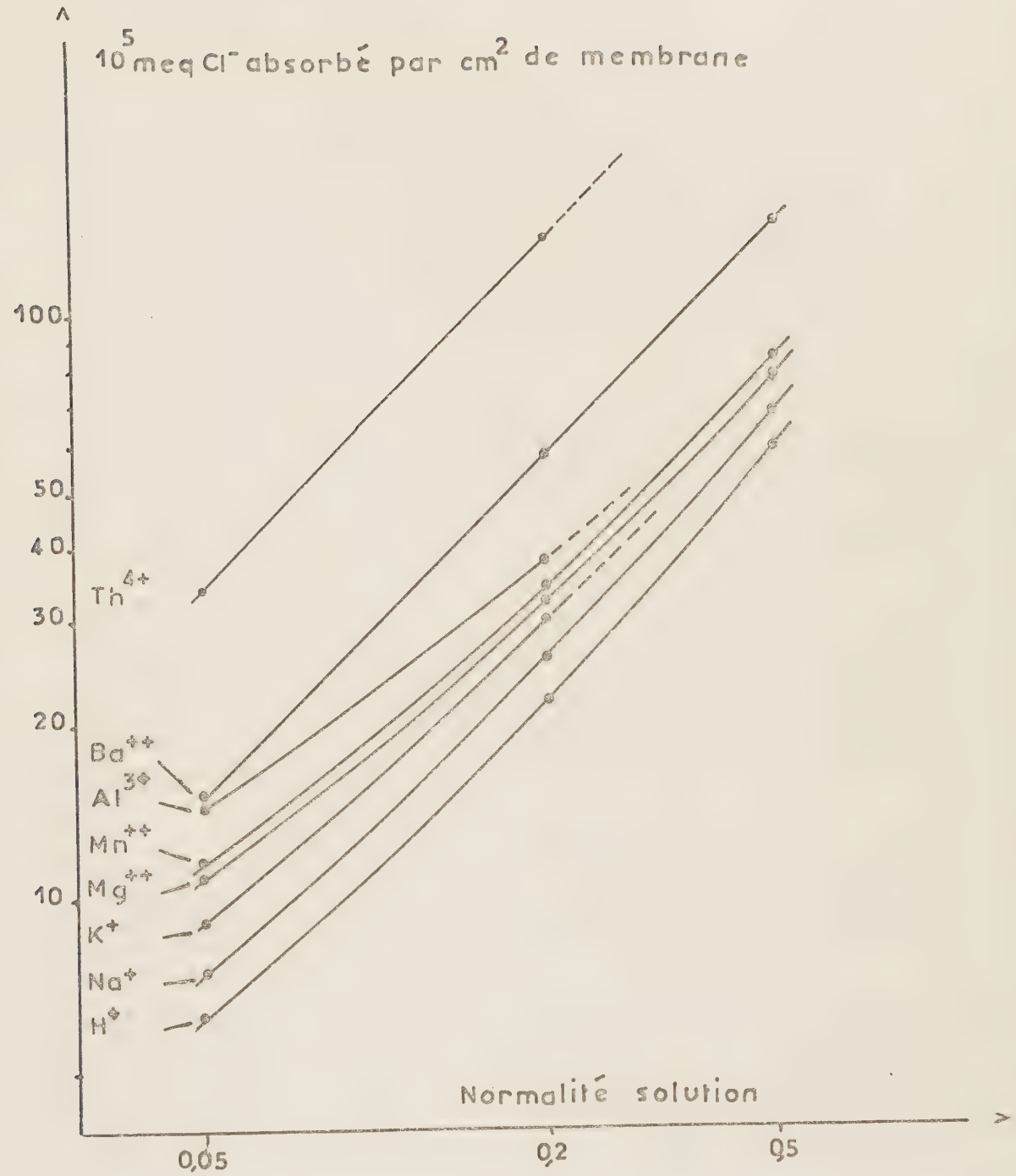


FIG 18 ELECTROLYTE ABSORBE

Electrolyte absorbé	Li^+ <	Na^+ <	K^+ <	Rb^+ <	CS^+
Rayon ionique	Li^+ <	Na^+ <	K^+ <	Rb^+ <	CS^+
Nombre d'hydratation	Li^+ >	Na^+ >	K^+ >	Rb^+ >	CS^+

Pour les cations monovalents, plus le rayon ionique est faible, plus le nombre d'hydratation est élevé ; plus la distance ion fixe-ion compensateur est grande, et plus l'interaction entre ces deux ions est faible. La charge de l'ion fixe est donc moins neutralisée par celle du cation compensateur ; la densité de charges fixes apparente dans la membrane est plus grande, et l'anion est plus exclu.

En accord avec la théorie de DONNAN, le tableau 7a et la figure 18 montrent que la quantité d'électrolyte absorbé augmente lorsque la valence de l'ion augmente ; Ba^{++} est fortement complexé par les charges fixes, en conséquence "l'exclusion" de l'électrolyte est faible.

Les courbes sont croissantes et ont leur concavité tournée vers le haut ; cette forme de courbe est caractéristique d'une forte absorption d'électrolyte aux concentrations de la solution d'équilibre élevées.

A ces concentrations, l'anion présent participe en principe pour une part importante au transport du courant et les déterminations de conductivité ne sont plus caractéristiques des seuls contre-ions.

Pour un mélange de deux cations (tableau 7b - figure 19-20), la quantité d'électrolyte absorbé a tendance à être supérieure à celle déterminée lorsque la membrane est sous la forme du seul cation donnant la plus forte quantité d'électrolyte absorbé.

L'effet d'écran se manifeste comme pour les conductivités : les charges fixes étant neutralisées par les cations fortement chargés excluent peu.

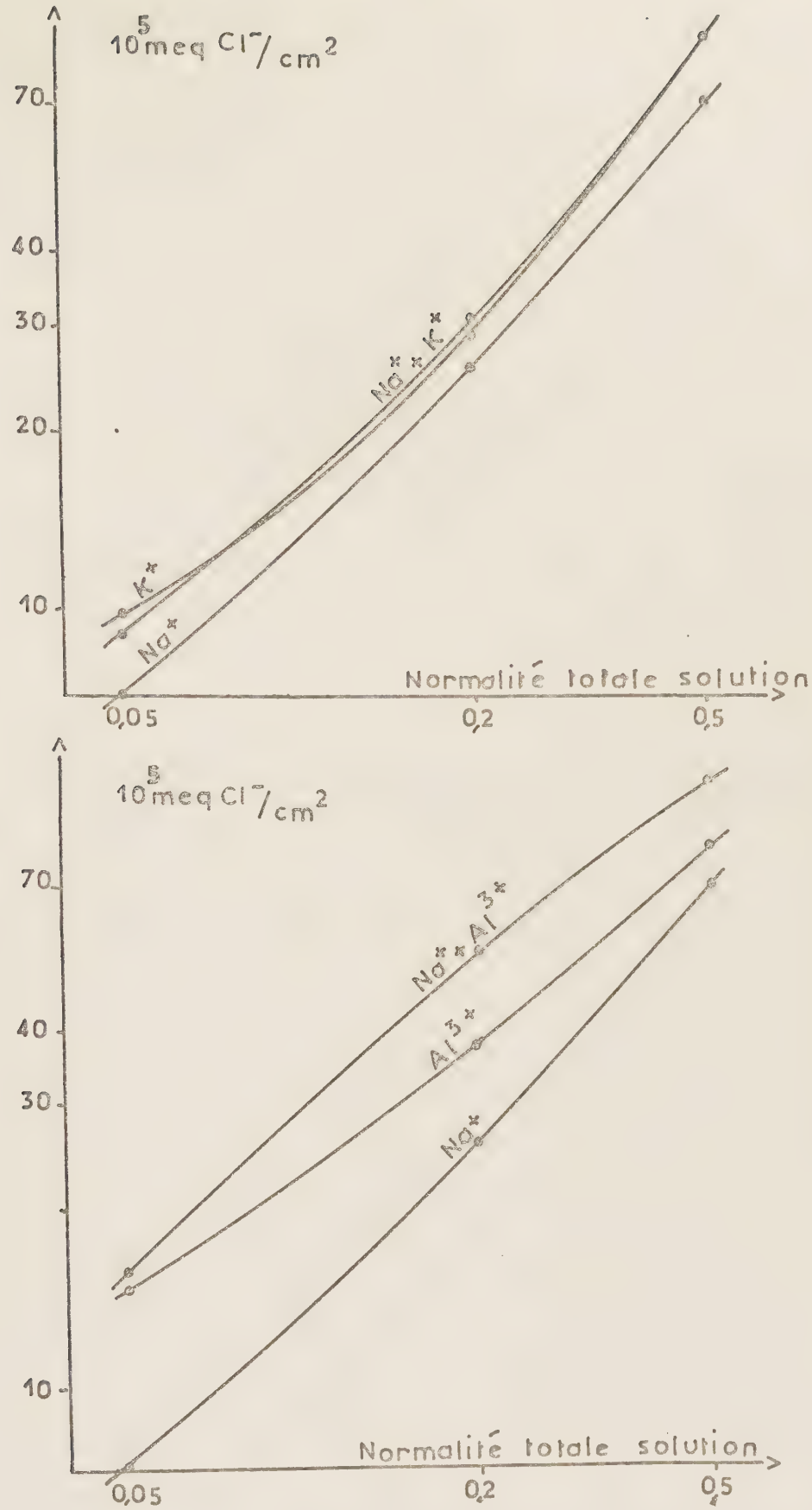


FIG 19 ETUDE COMPAREE DES QUANTITES D'ELECTROLYTE ABSORBE DAN UNE MEMBRANE SOUS LA FORME D'UN OU DE DEUX CATIONS EN FONCTIO DE LA CONCENTRATION TOTALE DES SOLUTIONS D'EQUILIBRE (dans le cas de deux cations, même concentration pour chacun)

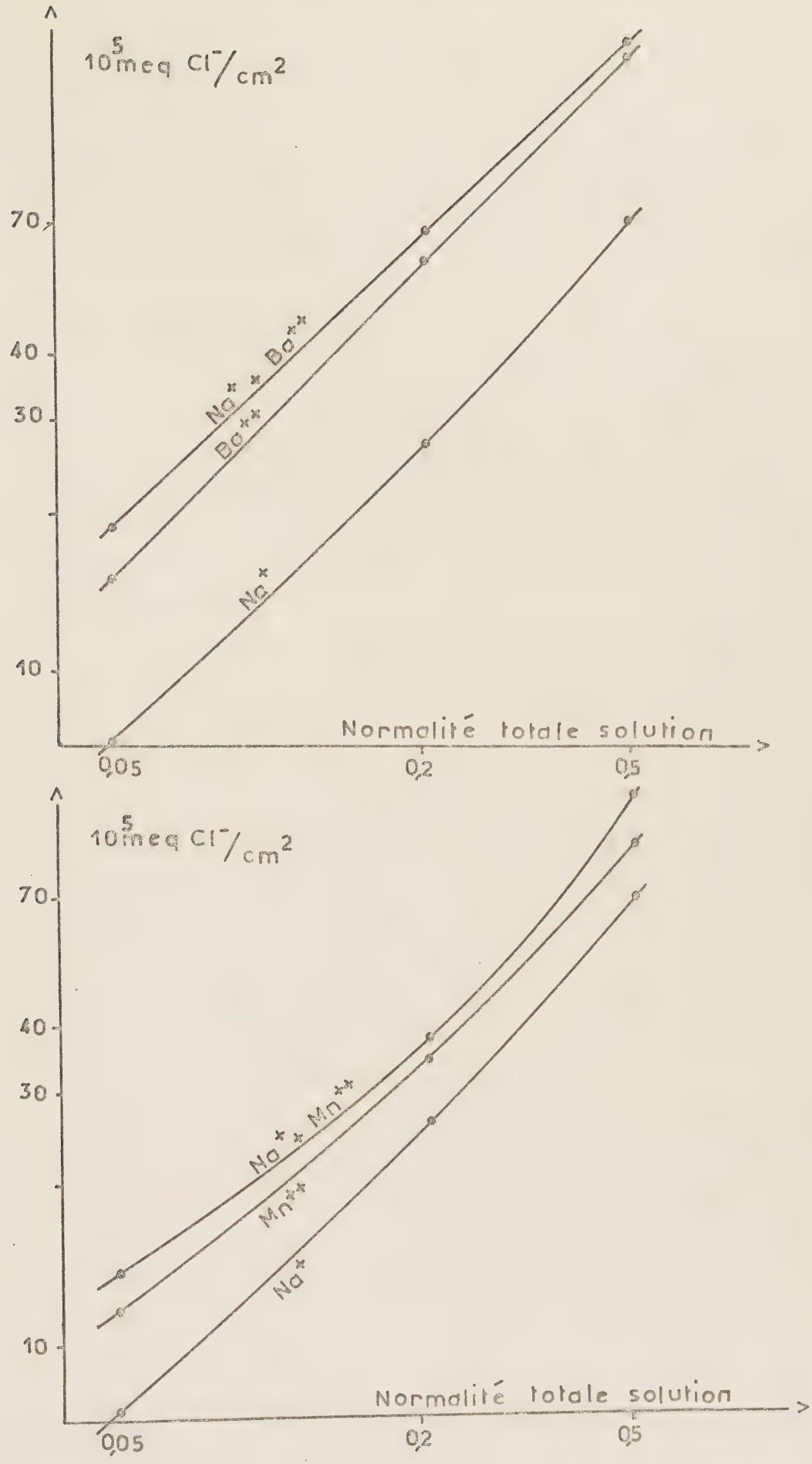


FIG 20 (voir FIG 19)

VI - CONCLUSIONS

De ces résultats expérimentaux, il nous a paru intéressant de réaliser une synthèse. De plus, nous insisterons particulièrement sur certains rapprochements ou points particuliers qui caractérisent ce milieu dans lequel évoluent les ions.

a - Gonflement et électrolyte absorbé

SELEGNY et METAYER (55) ont remarqué, sur une membrane anionique homogène de leur fabrication et pour les contre-ions NO_3^- et Cl^-, que ces deux caractéristiques procèdent du même critère : la charge nette à l'intérieur de la membrane qui diminue lorsque la charge du cation augmente ou lorsqu'il existe une liaison spécifique entre le cation et le groupement échangeur (cas de Ba^{++}) ; en conséquence l'exclusion et le gonflement diminuent.

En fait, dans la mesure où la charge nette des cations monovalents est plus importante que celle des cations polyvalents dans la membrane, nos déterminations de gonflement ne confirment pas toujours ces résultats (exemple : Ca^{++}/K^+).

Dans le cas de la présence de deux cations, ces mêmes auteurs (56), ont analysé les interactions des ions Cl^-, sur les ions NO_3^- et les interactions des ions NO_3^- sur les ions Cl^-. Il ressort de cette étude, en terme d'activité ionique dans la membrane que NO_3^- (le plus associant) influence Cl^- beaucoup plus que Cl^- n'influence NO_3^-. Nous constatons en fait que le gonflement et l'exclusion diminuent lorsqu'un cation gonflant peu et excluant peu est ajouté dans la membrane primitivement sous la forme d'un cation gonflant et excluant beaucoup.

Nous avons remarqué aussi pour l'électrolyte absorbé" la grande influence du cation associant : c'est lui qui détermine les quantités importantes d'électrolyte absorbé. Par contre, on constate que la diminution du gonflement, du fait de la présence du cation plus associant, n'est pas aussi importante qu'on pourrait s'y attendre.

Nos observations sont recoupées par celles de BRAUD et SELEGNY (36), 70), qui, pour une résine sulfonique ont montré expérimentalement que pour des formes mixtes d'ions monovalents, les gonfle-

ments et sélectivités vont de pair. Pour des formes mixtes d'ions mono et bivalents (alcalins, alcalinoterreux), l'interraction gonflement-sélectivité n'est directe qu'en équilibre avec des solutions concentrées. A concentrations plus faibles, les isotermes d'échange indiquent une sélectivité en faveur du bivalent, même à gonflement constant, et indépendant de la composition ionique.

b - Mobilité des ions

L'ensemble des résultats précédents pourrait être interprété en terme de mobilité : celle-ci est telle que :

$$\bar{u}_i = \frac{1000 \; \bar{\chi}m \; ti}{F \, \bar{C}i} \quad (cm^2 \; S^{-1} \; V^{-1}) \qquad (21)$$

avec :

$\bar{u}_i$ = mobilité du cation dans la membrane

$\bar{\chi}m$ = conductivité membranaire

ti = nombre de transport du cation dans la membrane

$\bar{C}i$ = concentration du cation dans la solution de gonflement

F = Faraday

où = $\bar{m}_R + \bar{m}_y = \bar{C}i$

$\bar{m}_R$ = molalité en ions compensateurs dans la solution de gonflement

$\bar{m}_y$ = molalité de l'électrolyte absorbé dans le solution de gonflement

Pour Al^{3+}, Ba^{++}, Mn^{++}, Mg^{++}, K^+, et la membrane Rhône-Poulenc, nous avons détaillé le calcul de ces mobilités (tableau 8). On constate que la séquence des mobilités suit celle des conductivités. D'autre part, si l'on se réfère aux valeurs trouvées pour K^+, on peut admettre que ce cation est plus mobile dans la membrane ZEROLIT C 20 (tableau 9) que dans la membrane Rhône-Poulenc (tableau 8).

La mobilité de l'anion est aussi précisée ; elle est pratiquement toujours supérieure à la mobilité du cation, ce qui s'explique de la façon suivante : dans la membrane les anions sont présents seulement sous la forme d'électrolyte absorbé : ils ne sont pas freinés par les charges fixes ; les cations, par contre, sont freinés : leur mobilité est donc faible, plus faible que celle de l'anion.

On remarque enfin que la mobilité du cation augmente avec la concentration de la solution d'équilibre : la quantité d'électrolyte absorbé augmente avec la concentration de cette solution. La proportion d'ions plus mobiles augmente donc dans la membrane.

Une expression donnant la mobilité des ions en électrophorèse a été donnée par LEDEKER et KERTES (54) puis par FENYO - SELEGNY (45)

$$u = \frac{K_1}{\left[K \left(\frac{Cr}{Cs} \right)^x \right]^{1/y} + K_2}$$

On constate que la mobilité est inversement proportionnelle à l'affinité (K) et à la capacité de l'échangeur (Cr). Par contre, elle est proportionnelle à la concentration de la solution (Cs).

Cette équation qui relie la mobilité des ions aux paramètres de partage en électrophorèse où le cation étudié se trouve dans des conditions limites de partage, est en partie confirmée dans nos membranes par les calculs de mobilités des ions (tableau 8). On remarque cependant que la séquence des mobilités pour les cations monovalents est la même que la séquence des affinités pour ces mêmes cations et une résine équivalente (tableau 9), (figure 1d).

Certains auteurs attribuent la mobilité à la seule conséquence d'un freinage du cation par les charges fixes (64).

Il est à noter que les mobilités mesurées sont en fait des mobilités apparentes où interviennent "globalement" la solution et la matrice de l'échangeur (21), (63).

En fait, le rapport de ces deux mobilités appelé "facteur de tortuosité" (20), n'est pas accessible.

Sels	C	$\bar{m}_R$	$10^3 \bar{m}_y$	$\bar{m}_R + \bar{m}_y$	$10^4 \bar{\chi}$	t^+	t^-	$\bar{u}^+$	$\bar{u}^-$	$\frac{\bar{u}^-}{\bar{u}^+}$
KCl	0,05	16,53	10,58	16,54	12,23	0,932	0,068	$0,74\ 10^{-5}$	$8,2\ 10^{-5}$	11
	0,2	18,00	56,75	18,05	18,9	0,920	0,080	$1,18\ 10^{-5}$	$2,8\ 10^{-5}$	2,37
	0,5	19,00	171	19,17	20,5	0,920	0,080	$1,12\ 10^{-5}$	$0,94\ 10^{-5}$	0,9
$MgCl_2$	0,05	16,80	18,48	16,82	2,79	0,818	0,182	$1,45\ 10^{-7}$	$2,9\ 10^{-5}$	207
	0,2	17,24	55,17	17,30	3,98	0,789	0,211	$1,90\ 10^{-7}$	$2,11\ 10^{-5}$	110
	0,5	17,54	140	17,7	4,58	0,753	2,247	$1,97\ 10^{-7}$	$0,84\ 10^{-5}$	42
$MnCl_2$	0,05	17,70	18,48	17,72	2,39	0,855	0,145	$1,19\ 10^{-7}$	$1,95\ 10^{-5}$	164
	0,2	17,24	57,75	17,30	3,19	0,779	0,221	$1,48\ 10^{-7}$	$1,27\ 10^{-5}$	86
	0,5	16,66	142,50	16,80	4,00	0,747	0,253	$1,37\ 10^{-7}$	$0,75\ 10^{-5}$	54
$BaCl_2$	0,05	17,70	26,10	17,77	1,87	0,693	0,307	$0,76\ 10^{-7}$	$2,3\ 10^{-5}$	302
	0,2	18	104,50	18,10	2,91	0,609	0,391	$1,02\ 10^{-7}$	$2,27\ 10^{-5}$	222
	0,5	18,35	261,40	18,60	3,80	0,558	0,442	$1,18\ 10^{-7}$	$0,67\ 10^{-5}$	57
$AlCl_3$	0,05	18,35	26,14	18,37	1,11	0,599	0,401	$0,37\ 10^{-7}$	$1,78\ 10^{-5}$	480
	0,2	19,42	71,84	19,50	1,76	0,453	0,547	$0,42\ 10^{-7}$	$1,39\ 10^{-5}$	330
	0,5	18,87	151	19,00	1,92	0,456	0,544	$0,48\ 10^{-7}$	$0,72\ 10^{-5}$	150

$\bar{m}_R$: Molalité en ions compensateurs dans la solution de gonflement (m.é./g).

$\bar{m}_y$: Molalité de l'électrolyte absorbé dans la solution de gonflement (m.é./g).

u : Mobilités en cm2 S^{-1} V^{-1}

Tableau 8 - Mobilités des ions dans la membrane Rhône-Poulenc.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
MCl	C (normalité)	H_2O %	QR/MS	$\bar{m}_R$	$\bar{m}_y 10^{+3}$	$\bar{\chi}_m$	t^+	$\bar{u}^+$	$\bar{u}^-$
	1	38,30	1,91	3,07	253	4,85	0,88	1,29	3,0
	0,3	40,22	1,94	2,99	52,9	3,54		1,12	5,2
LiCl	0,1	40,75	1,98	2,88	17,2	3,24		1,13	5
	0,03	40,96	1,92	2,77	6,8	2,69		1,01	2,0
	0,001	40,93	1,92	2,77	4,4	2,69	1	1,01	
	1	34,88	1,60	3,00	318	6,25	0,89	1,68	2,9
	0,3	36,51	1,65	2,87	60	5,03		1,66	6,1
NaCl	0,1	37,05	1,62	2,76	17,8	3,97		1,44	5,7
	0,03	37,26	1,63	2,75	7,7	3,49		1,31	2,4
	0,001	37,38	1,60	2,69	3,8	3,11	1	1,20	
	1	30,23	1,41	3,26	408	8,82	0,895	2,16	3,0
	0,3	32,31	1,43	2,99	73,4	7,13		2,26	6,5
KCl	0,1	33,06	1,40	2,83	21	5,86		2,07	6,7
	0,03	33,23	1,43	2,86	8,5	5,03		1,81	3,1
	0,01	33,48	1,41	2,80	4,4	4,80	1	1,72	
	1	27,67	1,23	3,22	406	8,47	0,90	2,11	2,8
	0,3	29,68	1,27	3,01	73,4	7,15		2,25	6,6
RbCl	0,1	30,33	1,28	2,94	21,3	6,56		2,24	8,0
	0,03	30,51	1,30	2,96	9,6	5,95		2,07	3,2
	0,01	30,75	1,30	2,93	5,6	5,08	1	1,80	
	1	25,49	1,10	3,22	428	9,70	0,905	2,43	2,8
	0,3	27,61	1,16	3,04	77,5	7,55		2,36	6,1
CSCl	0,1	28,16	1,15	2,95	21,8	6,15		2,09	7,3
	0,03	28,49	1,18	2,96	8,3	5,80		2,02	3,6
	0,01	28,73	1,15	2,87	6,8	5,35	1	1,93	

H_2O % : en pourcentage de poids sec

QR/MS : capacité d'échange par gramme de membrane sèche sous forme sel (méq/g)

$\bar{m}_R$: molalité en ions compensateur dans la solution de gonflement (méq/g)

$\bar{m}_y$: molalité de l'électrolyte absorbé dans la solution de gonflement (méq/g)

$\bar{\chi}_m$: $10^{-3}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$;

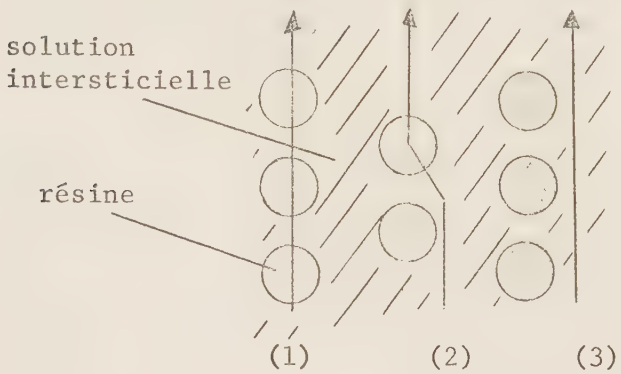
$\bar{u}$: $10^{-5}\ cm^2\ V^{-1}\ S^{-1}$ = mobilités

t^+ : nombre de transport (méthode EMF)

Tableau 9 - Caractéristiques essentielles d'une membrane ZEROLIT C 20 sous la forme de différents cations monovalents (21)

c - Contribution des différents ions contenus dans la membrane (contre ion, électrolyte absorbé) au transport de courant.

Comme le remarque SPIEGLER (60) dans un échangeur, la conduction est assurée de trois manières différentes :



1) par la résine
2) par la solution intersticielle
3) par la résine et la solution intersticielle

Les conductivités dans les solutions étant très nettement supérieures aux conductivités membranaires et proches les unes des autres pour différents cations, il est logique de penser que les ions de l'électrolyte absorbé ont un comportement proche de celui qu'ils ont en solution.

On a donc pour les cations sodium et baryum, calculé la conductivité spécifique des ions de l'électrolyte absorbé s'ils étaient contenus dans un volume d'eau identique au volume déplacé par la membrane.

Les colonnes 2 et 3 du tableau ci-dessous représentent le rapport de cette conductivité à la conductivité spécifique "globale" de la membrane.

	(2)	(3)
Concentration solution (N)	$\overline{X}$ soluté (NaCl) $\overline{X}M$	$\overline{X}$ soluté ($BaCl_2$) $\overline{X}M$
0,05	0,5	10
0,5	2	17

De ce tableau il ressort clairement que la participation de l'électrolyte absorbé au transport du courant est, pour les cations peu ionisés, assez éloignée de ce qu'elle devrait être si les ions du soluté se comportaient comme dans une solution.

Dans ces conditions, il est difficile de préciser la contribution des différents cations contenus dans l'échangeur au transport du courant.

Pour la plupart des auteurs, expérimentalement, on ne peut qu'approcher le processus de migration des ions dans les échangeurs. Sa représentation par un des deux modèles théoriques (fig. 3) est insuffisante. METAYER (17) a montré qu'en fait le modèle convenable est un modèle intermédiaire qui dépend descations, et plus précisément de l'ionisation des groupements échangeurs.

En conséquence, étant donné l'éventail des cations que nous avons utilisés, il n'est pas aisé de se représenter la migration des ions à travers un modèle théorique unique.

d - Synthèse des résultats expérimentaux

Le tableau ci-dessous groupe qualitativement l'ensemble des résultats :

Nombre d'hydratation :	$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$	(tabl. 6)
Affinité :	$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$	(fig.1 a)
$\overline{X}$ m :	$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$	(tabl. 9)
Nombre de transport :	$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$	(tabl. 9)
Gonflement :	$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$	(tabl. 9)
Electrolyte absorbé :	$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$	(tabl. 9)
Nombre d'hydratation	$Mg^{++} > Ca^{++} > Ba^{++}$	(tabl. 6)
Affinité	$Mn^{++} < Mg^{++} < Ca^{++} < Ba^{++} < Al^{+++} < Th^{4+}$	(fig.1 d)
$\overline{X}_m$:	$Th^{4+} < Al^{3+} < Ba^{++} < Mn^{++} < Mg^{++} < Ca^{++}$	(tabl.1)
Gonflement :	$Al^{3+} < Ba^{++} < Mn^{++} < Mg^{++} < ca^{++}$	(tabl. 5)
Electrolyte absorbé :	$Th^{4+} > Ba^{++} > Al^{3+} > Mn^{++} > Mg^{++}$	(tabl. 7)

On remarque :

. Pour les cations monovalents, à une conductivité élevée, correspond une forte affinité, une forte quantité d'électrolyte absorbé et un faible gonflement ; il en est ainsi pour les cations Mn^{++}, Mg^{++}, ca^{++}. Par contre, pour les autres cations, on peut admettre que l'on tend vers la constatation inverse : à une conductivité élevée correspond une faible affinité, une faible quantité d'électrolyte absorbé et un fort gonflement.

. L'eau de gonflement qui freine le déplacement des cations monovalents, active au contraire le déplacement des cations polyvalents.

. La conductivité faible de la membrane sous forme Ba^{++} et Al^{3+} (par rapport à Mg^{++} et Ca^{++} d'une part et par rapport à la conductivité de la solution d'autre part)

. La conductivité très faible de la membrane sous forme thorium.

Une partie des explications à ces comportements peut-être ainsi énoncée :

Lorsque la valence des contre-ions augmente, les liaisons site fixe-contre ion deviennent de plus en plus fortes. En conséquence, la répercussion sur la migration des ions a lieu sous des formes particulières :

- Ba^{++} est lié d'une manière quasi spécifique avec les SO_3^- ;
- Al^{3+} est très fortement complexé :

selon SELEGNY et FENYO (45), il est vraisemblable qu'une de ses trois valences ait un caractère covalent. Quant à Th^{4+}, NAREBSKA (37) a émis l'hypothèse de l'existence de complexes dans la membrane du type $R\ SO_3\ Th^{3+}.3\ Cl^-$ où $R\ SO_3\ ThO^+.Cl^-$ DE KOROSY a observé effectivement un changement de polarité dans le cas de certaines membranes cationiques (5, 67, 68).

e - Conséquences pratiques

1) La présence de cations polyvalents dans une membrane échangeuse d'ions contenant des cations monovalents entraîne :

. une diminution importante de la permsélectivité

. une diminution importante de la conductivité

2) La présence des cations monovalents dans une membrane échangeuse d'ions contenant des cations polyvalents entraîne :

. une augmentation importante du gonflement de la membrane.

La conséquence pratique de l'utilisation de tels matériaux dans les techniques d'électrodialyse sont :

- dans le premier cas une baisse des caractéristiques que l'on s'efforce d'avoir les plus élevées possible à savoir conductivité et permsélectivité

- dans le deuxième cas, une augmentation du volume de l'empilement des membranes de l'électrodyaliseur pouvant entraîner des déformations préjudiciables au bon fonctionnement de l'appareil.

CHAPITRE III

UTILISATION DE LA MEMBRANE DANS LE CAS DE UO_2^{++} ET Th^{4+}

INTRODUCTION

La précipitation d'hydroxydes par électrodialyse est une technique qui a été utilisée au stade expérimental pour l'uranium et le plutonium, ces cations se présentant sous les formes UO_2^{++} et Pu^{4+} (48, 69).

En fait deux possibilités se présentent pour effectuer cette précipitation de nitrates d'uranyle ou de plutonium : électrodialyse à deux compartiments (anodique-cathodique),où le cation reste dans le compartiment cathodique ; électrodialyse à trois compartiments (anodique-central-cathodique), où le cation primitivement dans le compartiment central passe au travers de la membrane cationique dans le compartiment cathodique.

En conséquence, nous nous sommes intéressés au comportement de ces cations dans la membrane Rhône-Poulenc. Des difficultés opératoires sont apparues dans le cas du plutonium (travail en boîte à gants) ; de plus ce cation présente un certain nombre de problèmes de stabilité de valence. C'est la raison pour laquelle nous avons travaillé sur le thorium (Th^{4+}).

Les expériences d'équilibre, de cinétique d'échange de dialyse et d'électrodialyse que nous avons réalisées font intervenir en particulier la connaissance de la concentration des cations dans la membrane.

Pour connaître ces concentrations, nous avons utilisé une méthode qui consiste à suivre l'évolution de la concentration des solutions d'équilibre. La différence entre cette concentration et la concentration de départ donne la quantité de cationscontenus dans la membrane. Les dosages, qui ont dû être mis au point, sont effectués : pour le thorium par spectrophotocolorimétrie du complexe thorium-thorin ; pour l'uranium par polarographie à impulsion. Dans le cas de la présence simultanée des deux cations les dosages sont effectués sans séparation préalable.

I - CINETIQUE D'ECHANGE ET EQUILIBRE ENTRE LA SOLUTION ET LA MEMBRANE POUR LE CATION Th^{4+}

Ce cation présente une forte affinité vis-à-vis des résines échangeuses d'ions polystyrène sulfoné (fig. 1).

Nous avons réalisé une expérience qui doit permettre de préciser la cinétique d'échange en fonction de la quantité de Th^{4+} déjà contenue dans la membrane (fig.21) et la quantité totale de Th^{4+} susceptible d'être fixée (fig. 22).

Manipulation

On réalise l'équilibre (sous agitation et à température ambiante) entre 20 cm2 de membrane préalablement sous forme H^+ et 100 cm3 d'une solution contenant exactement environ 1/20 de la quantité de thorium susceptible d'être fixée par la membrane. On détermine en fonction du temps la quantité de thorium restant dans la phase liquide (spectrophotocolorimétrie au thorin), et on déduit la quantité de thorium ayant pénétré dans la membrane.

La phase liquide "épurée" en thorium est éliminée et on met à nouveau en contact la membrane avec 100 cm3 de solution fraiche. On opère ainsi jusqu'à saturation de l'échangeur en thorium.

Résultats

La figure (21) qui représente la quantité de thorium fixée par la membrane lors d'une succession d'équilibres en fonction du temps, montre que pratiquement tout le thorium a été éliminé de la phase liquide lors des 12 premiers équilibres, ce qui caractérise la très forte affinité du thorium vis-à-vis de la membrane ; la cinétique d'échange est de plus pratiquement indépendante de la quantité de Th^{4+} déjà fixée. A partir du 12° contact le temps de quatre heures est insuffisant pour épurer la solution.

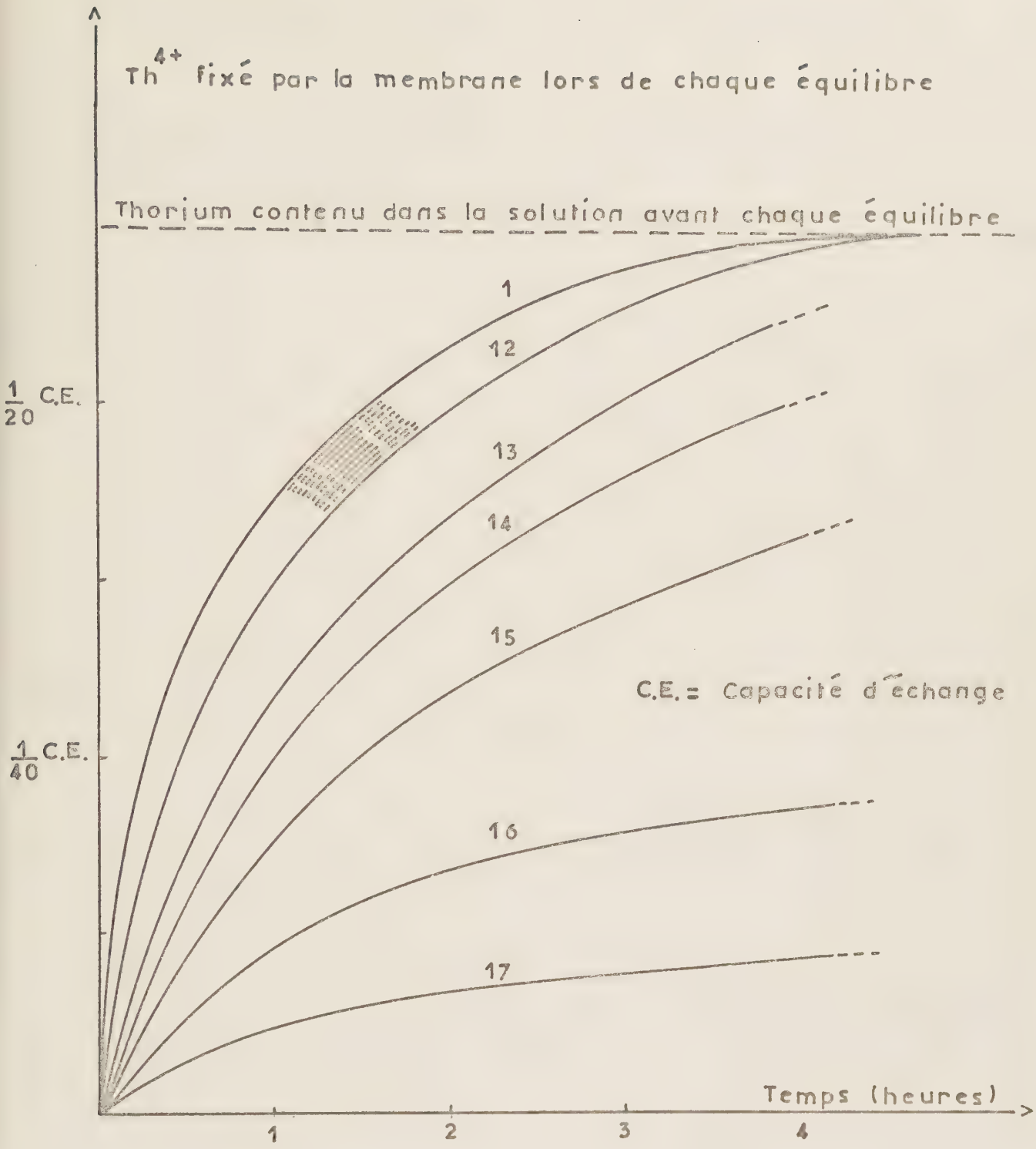


FIG 21 THORIUM FIXE PAR LA MEMBRANE POUR UNE SUCCESSION D'EQUILIBRES EN FONCTION DU TEMPS

(chaque équilibre successif est numéroté de 1 à 17)

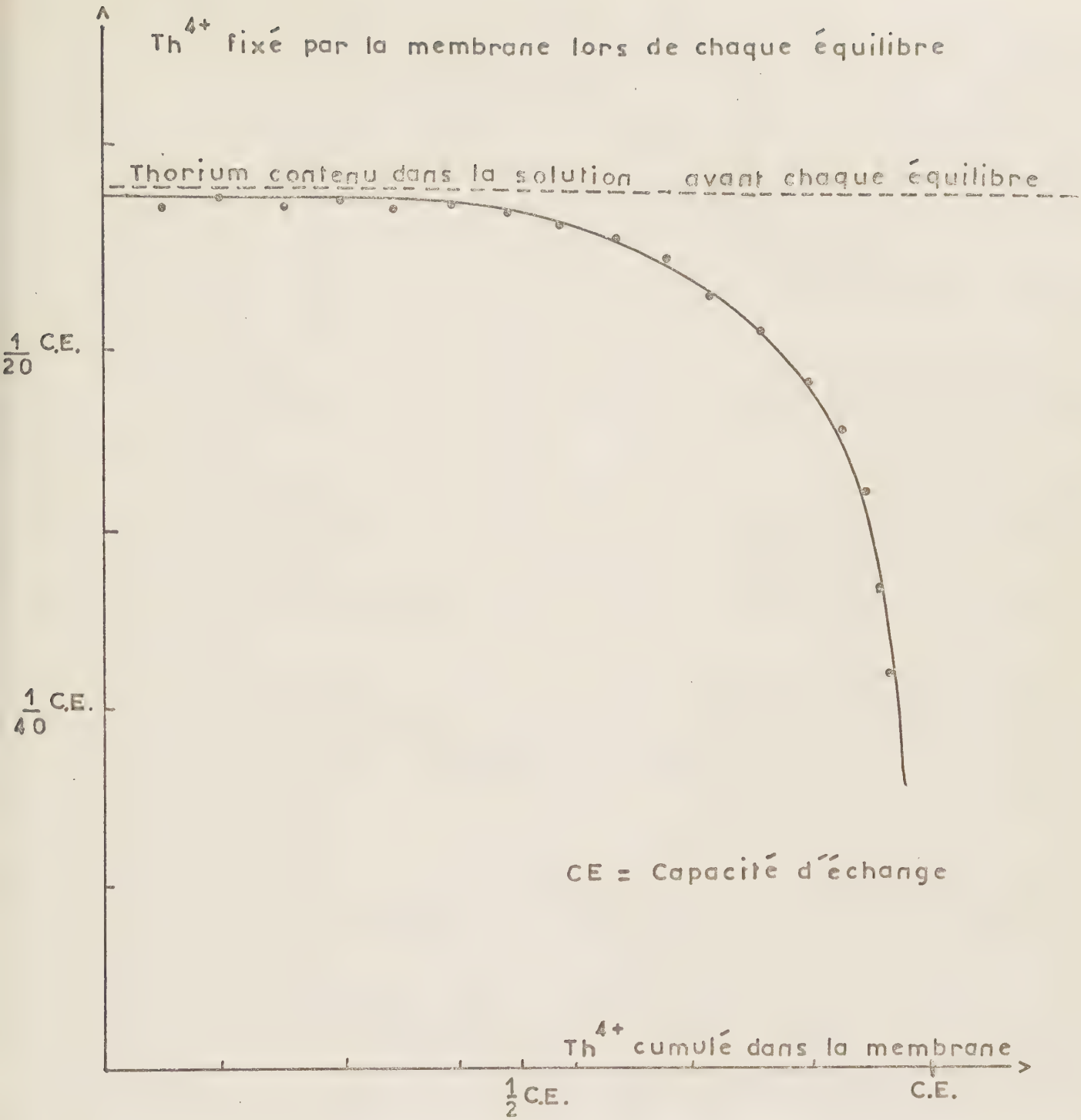


FIG 22 THORIUM FIXE PAR LA MEMBRANE APRES UNE SUCCESSION D'EQUILIBRES EN FONCTION DE LA QUANTITE TOTALE DEJA FIXEE

La figure (22) représente la quantité de thorium fixée à l'équilibre en fonction de la quantité déjà contenue dans la membrane. On remarque la linéarité de cette fonction lorsqu'on est loin de la saturation : les équilibres membrane-solution sont entiérement déplacés dans le sens solution → membrane. De plus on remarque sur cette courbe, qu'à saturation, c'est-à-dire lorsqu'il ne disparaît plus de thorium de la phase liquide, la quantité totale de thorium contenue dans l'échangeur n'est pas sensiblement supérieure à sa capacité d'échange.

II - CINETIQUE D'ECHANGE ET EQUILIBRE ENTRE LA SOLUTION ET LA MEMBRANE POUR LE COUPLE UO_2^{++} - Th^{4+}

La sélectivité étant d'autant meilleure que la concentration de la solution d'équilibre est faible, nous nous sommes limités au cas où ces concentrations sont très faibles (la quantité totale d'ions pouvant être fixée est inférieure à la capacité de la membrane).

Mode opératoire : Des échantillons de membrane (préalablement sous forme H^+) sont mis en contact sous agitation avec des solutions (UO_2^{++} - Th^{4+} dans NO_3H 0,33 N) à différentes concentrations :

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4
UO_2^{++} (milliéquivalents)	0,125	0,250	0,625	1,250
Th^{4+} (milliéquivalents)	0,125	0,250	0,625	1,250
Capacité de l'échantillon : 5 milliéquivalents				

Des prélèvements sont effectués dans le temps, et la quantité de cation restant dans la solution est déterminée. Par différence avec les quantités initiales contenues dans la solution on détermine les quantités fixées par la membrane.

L'essai 3 par exemple nous a donné les courbes de la figure 23.

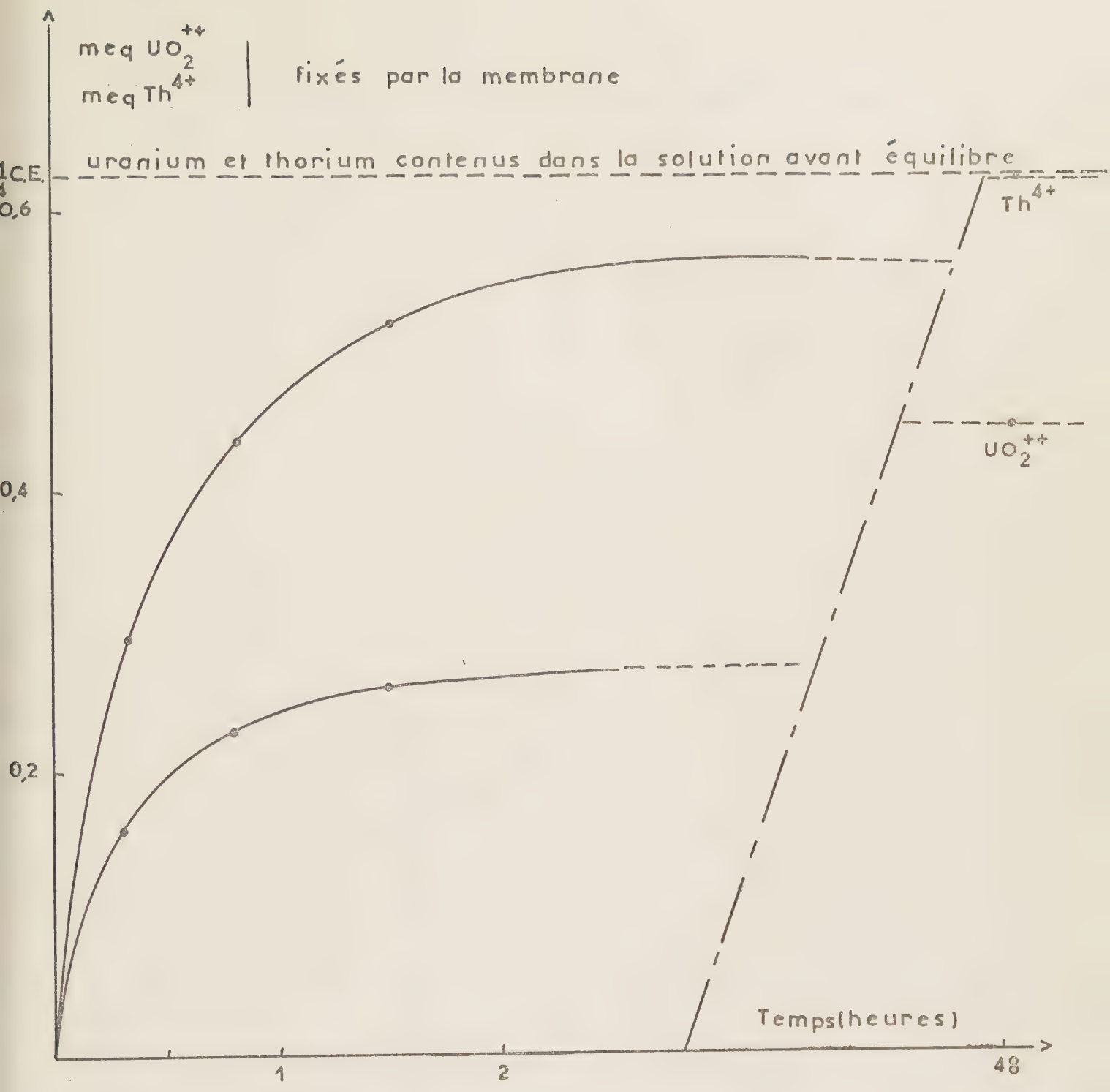


FIG 23 THORIUM ET URANIUM FIXES PAR LA MEMBRANE POUR UN EQUILIBRE EN FONCTION DU TEMPS

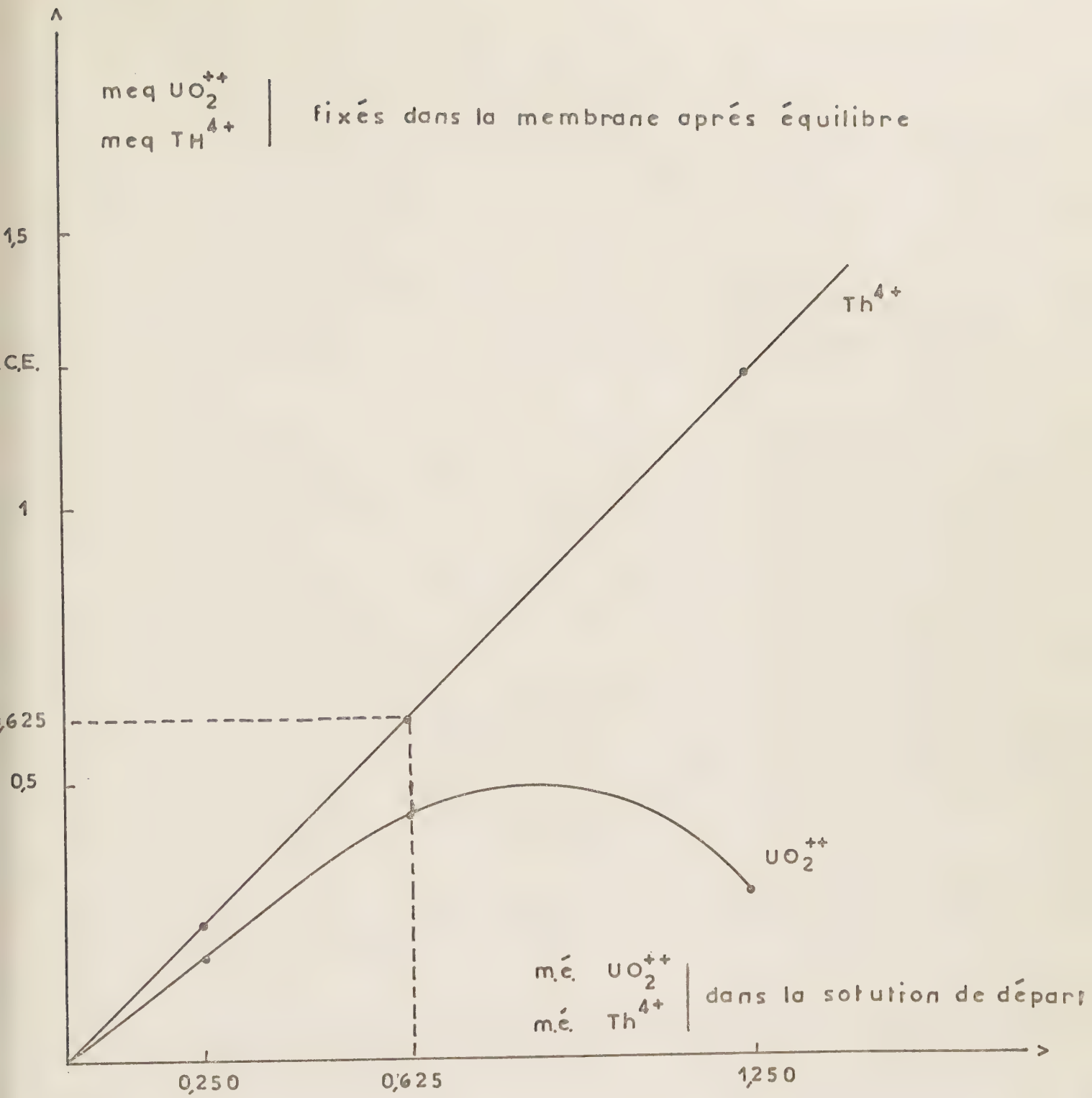


FIG 24 THORIUM ET URANIUM FIXES PAR LA MEMBRANE APRES EQUILIBRE EN FONCTION DES CONCENTRATIONS DES SOLUTIONS INITIALES

On remarque : le cation Th^{4+} pénètre dans la membrane deux fois plus rapidement que le cation UO_2^{++}. Autrement dit, en raisonnant en molarité, ils pénètrent avec la même vitesse. Pour des quantités de cations devant migrer faibles par rapport à la capacité de la membrane, la cinétique est donc limitée par la seule diffusion des ions dans l'échangeur.

Les essais ont été prolongés 48 heures (l'équilibre est ainsi en principe réalisé entre la membrane et la solution) ; pour chacun on a relevé les quantités de thorium et d'uranium contenues dans la membrane. On obtient les courbes de la figure 24.

On remarque la forte affinité du thorium pour la membrane (la quasi totalité du thorium contenue dans la solution au départ est passée dans la membrane après 48 heures), la linéarité dans la relation : cation absorbé à l'équilibre en fonction de la concentration de la solution de départ, ceci aux très faibles concentrations de cette solution. Dès que l'on s'approche de la saturation de la membrane, l'écart entre Th^{4+} et UO_2^{++} absorbés par la membrane augmente rapidement ; à la limite ($(H^+) = 0$ d'une part et (Th^{4+}) = 5 milliéquivalents d'autre part), on aurait une membrane sous forme Th^{4+} à un pourcentage proche de 100, ce qui dénote ici encore l'affinité particulière du thorium. On se trouverait dans des conditions limites de partage pour l'uranium et la concentration en thorium dans la membrane correspondrait à sa capacité d'échange.

Pour l'essai 4, on constate que la quantité d'UO_2^{++} fixée est inférieure à celle de l'essai 3.

L'hypothèse le plus probable est qu'en fait l'équilibre n'est pas atteint (hystérésis) : à partir d'une certaine concentration des cations dans la membrane, une couche "Th^{4+}" se formerait sur la membrane que le cation UO_2^{++} aurait de la difficulté à franchir.

Dans cette hypothèse, notre expérience démontrerait que des mesures d'équilibres réelles ne sont pas toujours suffisantes pour approcher un phénomène cinétique.

III- CONCENTRATION DES CATIONS DANS LA MEMBRANE ET ACIDITE DE LA SOLUTION D'EQUILIBRE

Le PK de précipitation des hydroxydes pour UO_2^{++} et Th^{4+} étant faible (Tablea ci-dessous), il est nécessaire d'effectuer l'électrodialyse de tels cations en milieu acide.

							PK_a		
AL^{3+}	+	H_2O	$\rightleftarrows$	$ALOH^{2+}$	+	H^+	5	à	25°
Ba^{++}	+	H_2O	$\rightleftarrows$	$BaOH^+$	+	H^+	13,2		-
Ca^{++}	+	H_2O	$\rightleftarrows$	$CAOH^+$	+	H^+	12,6		-
Fe^{3+}	+	H_2O	$\rightleftarrows$	$FeOH^{2+}$	+	H^+	3		-
Mg^{++}	+	H_2O	$\rightleftarrows$	$MgOH^+$	+	H^+	11,4		-
Mn^{++}	+	H_2O	$\rightleftarrows$	$MnOH^+$	+	H^+	10,6		-
Pu^{4+}	+	H_2O	$\rightleftarrows$	$PuOH^3$	+	H^+	1,3		-
Na^+	+	H_2O	$\rightleftarrows$	$NaOH$	+	H^+	14,7		-
Th^4	+	H_2O	$\rightleftarrows$	$ThOH^{3+}$	+	H^+	4,3		-
UO_2^{++}	+	H_2O	$\rightleftarrows$	UO_2OH^+	+	H^+	4,1		-

- Constantes d'acidité des couples acides-bases (33)

Entre la membrane et la solution, lors de chaque mise en contact, un équilibre s'établit :

Dans le cas du couple H^+ - Th^{4+}, on aura :

$$4\ (H^+)_m + (Th^{4+})_s \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} 4\ (H^+)_s + (Th^{4+})_m$$

Dans ces conditions, les concentrations des cations dans la membrane dépendent de l'acidité. Nous nous proposons de préciser, pour trois acidités de la solution d'équilibre, quelles seront les concentrations du cation

Th^{4+} dans la membrane. Des échantillons de membrane (préalablement sous forme H^+) sont mis en contact avec trois solutions de concentration en Th^{4+} identiques mais d'acidité différentes.

Pour chaque acidité le volume de solution d'équilibrage est choisi tel que la quantité totale de thorium qu'il contient soit inférieure à la capacité de la membrane. Cette solution est renouvelée jusqu'à saturation de la membrane ; celle-ci est suivie en déterminant la quantité de thorium restant dans la solution.

On obtient les courbes de la figure 25 qui représentent le nombre de milliéquivalents fixés par la membrane en fonction de la concentration en Th^{4+} de la solution d'équilibrage pour les acidités 0,014 N - 0,028 N - 1,4 N. Ces acidités correspondent à des rapports de concentration des cations pour les solutions de départ telles que :

$$\frac{(H^+)\ S}{(Th^{4+})\ S}\ (\text{départ}) = 1{,}34 \text{ ou } 26{,}8 \text{ ou } 134$$

La figure 25 peut aussi se mettre sous la forme d'un diagramme carré (appelé encore isotherme d'échange) qui donne, pour tout rapport de concentration des cations dans la solution, leur rapport de concentration dans la membrane, et ceci pour chaque concentration cationique totale dans la solution (figure 26).

Malgré la grande "affinité" du thorium aux fortes acidités de la solution d'équilibre une partie de la membrane est sous forme H^+. Du fait de la différence de mobilité entre H^+ et Th^{4+} dans la membrane, une fraction importante du courant sera transporté par H^+ en électrodialyse.

IV - DYALISE THORIUM-URANIUM

L'étude expérimentale qui précède nous a donné des précisions sur la cinétique d'échange et sur l'équilibre réalisables entre la membrane et la solution. Nous nous proposons d'étudier le comportement des cations UO_2^{++} et Th^{4+} en dialyse simple.

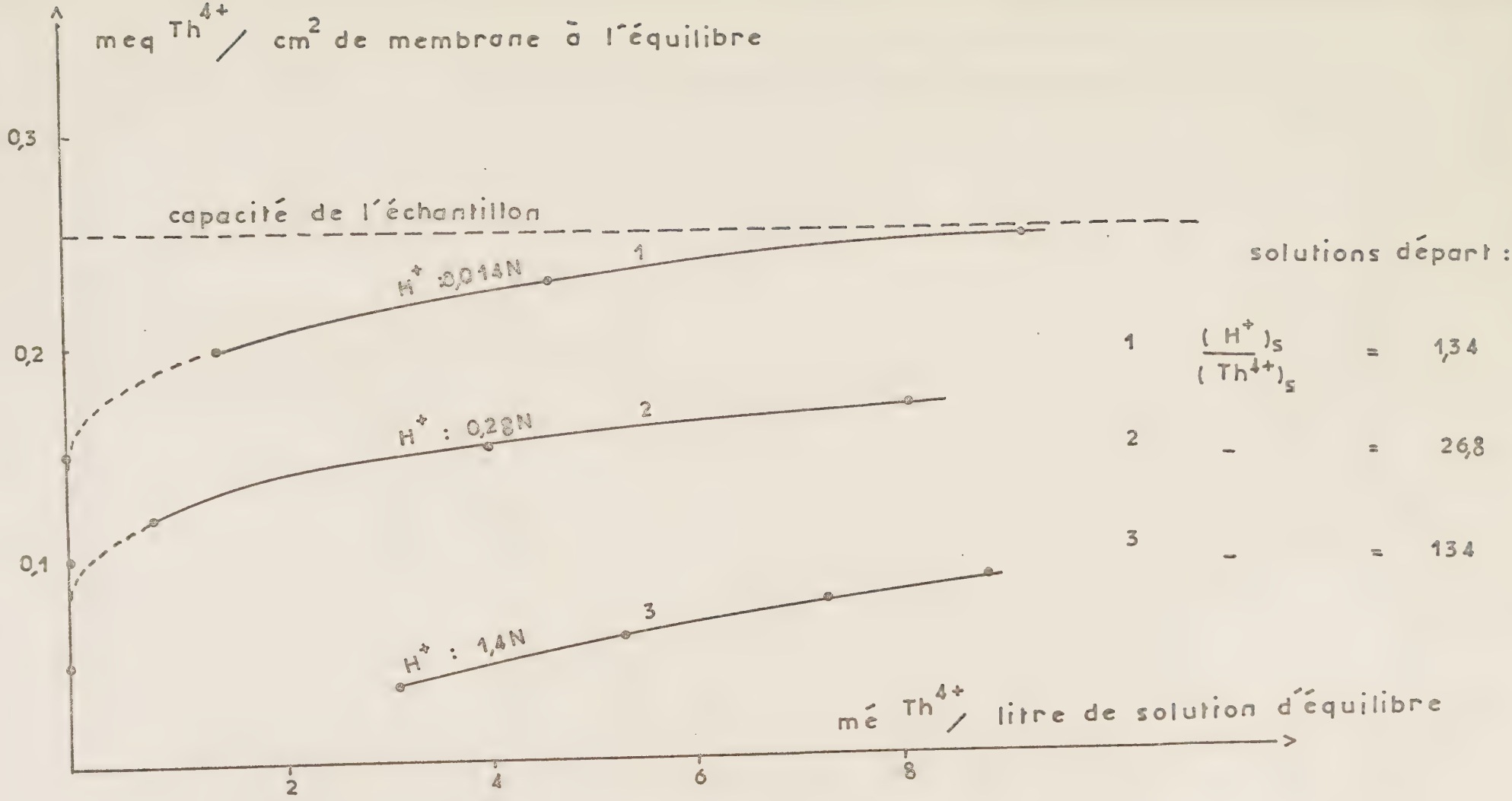
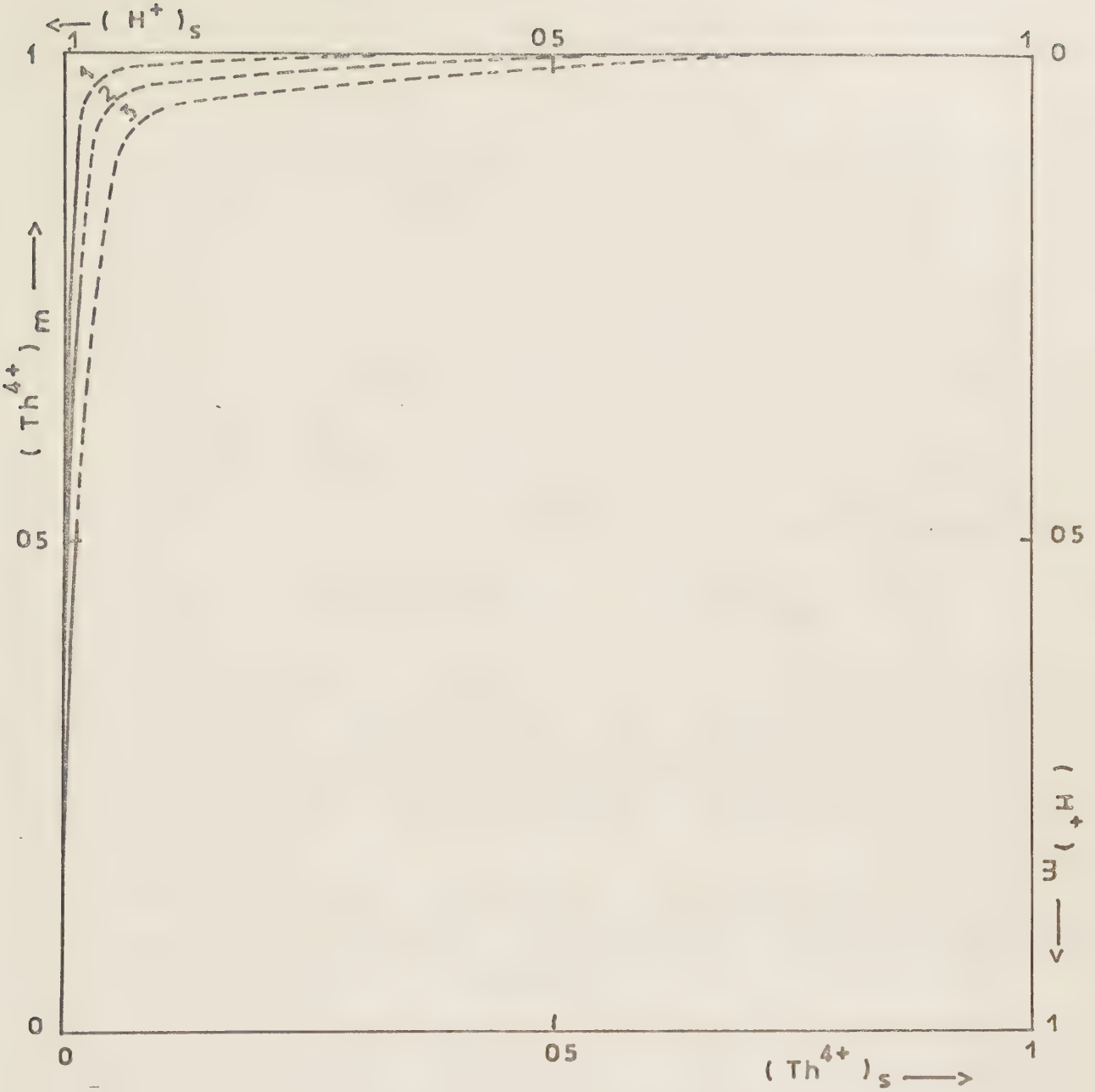


FIG 25 THORIUM FIXE PAR LA MEMBRANE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION D'EQUILIBRE POUR DIFFERENTES ACIDITES

(membrane permaflex)



( )$_s$ = proportion du cation dans la solution

( )$_m$ = " " " membrane

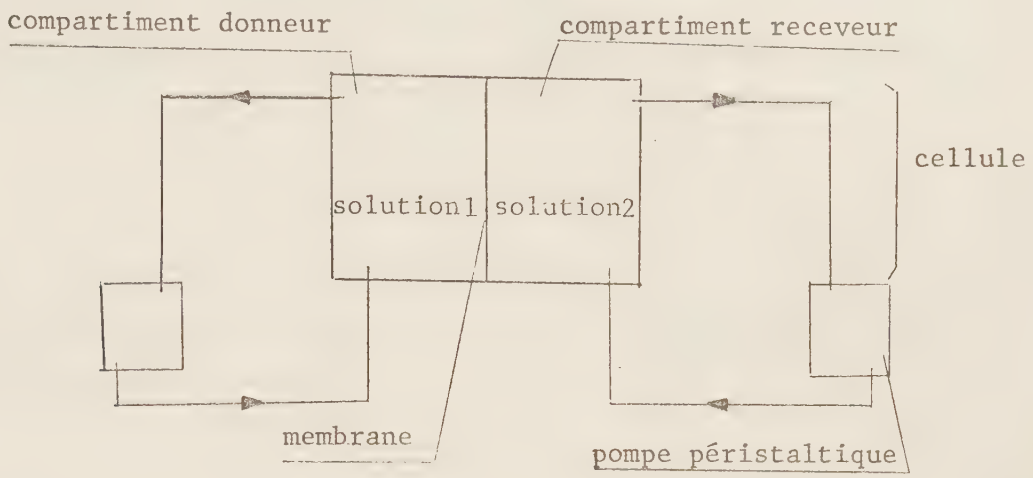
1 $(H^+)_s + (Th^{4+})_s \simeq$ 0,028 N

2 " " " $\simeq$ 0,28 N

3 " " " $\simeq$ 1,4 N

Fig 26 DIAGRAMME ISOTHERME H^+_ Th^{4+}

La manipulation consiste à suivre les variations de concentration en UO_2^{++} et Th^{4+} du compartiment receveur d'un dialyseur (solution 300 cc qui est en début d'expérience une solution d'acide nitrique 0,33 N) (solution 2).



Shéma du dialyseur à deux compartiments

La membrane séparant les deux solutions a été préalablement mise en équilibre avec la solution 1 (300 cc) qui est en début d'expérience une solution de 25 milliéquivalents UO_2^{++} et 15 milliéquivalents Th^{4+} en milieu nitrique 0,33 N. La capacité de la membrane au pH de l'expérience est de 3 meq.

La figure 28 caractérise l'évolution de la concentration en Th^{4+} et UO_2^{++} du compartiment receveur. Cette figure montre que le thorium ne passe pratiquement pas au travers de la membrane.

Le gradient de potentiel électrochimique existant entre les deux faces de la membrane entraine le cation UO_2^{++} mais très faiblement le cation Th^{4+} qui est fortement fixé sur les sites fixes échangeurs ; la totalité de ces cations (contre-ions et cations de l'électrolyte absorbé) subit l'influence des charges fixes.

V - ELECTRODIALYSE DES CATIONS Th^{4+} - UO_2^{++}

a - Electrodialyse de Th^{4+}

La fixation énergique de Th^{4+} sur les charges fixes est encore mieux mise en évidence dans la manipulation suivante : il s'agit d'une électrodialyse à potentiel imposé ; l'intensité diminue avec la concentration H^+ du compartiment central ; la membrane est sous forme H^+ au départ.

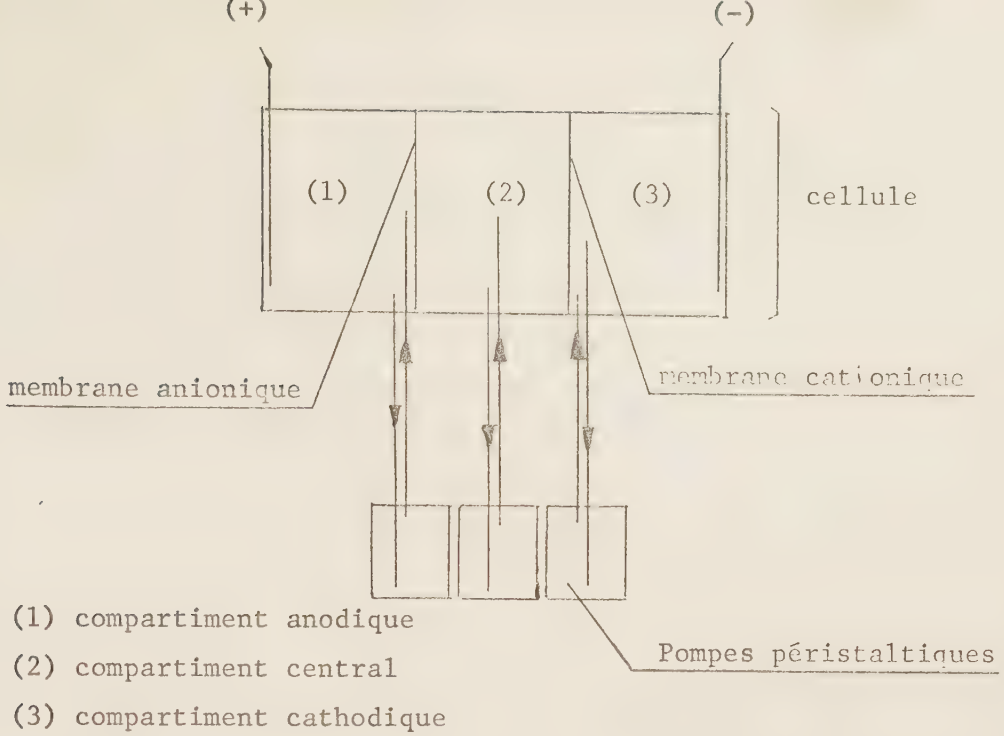


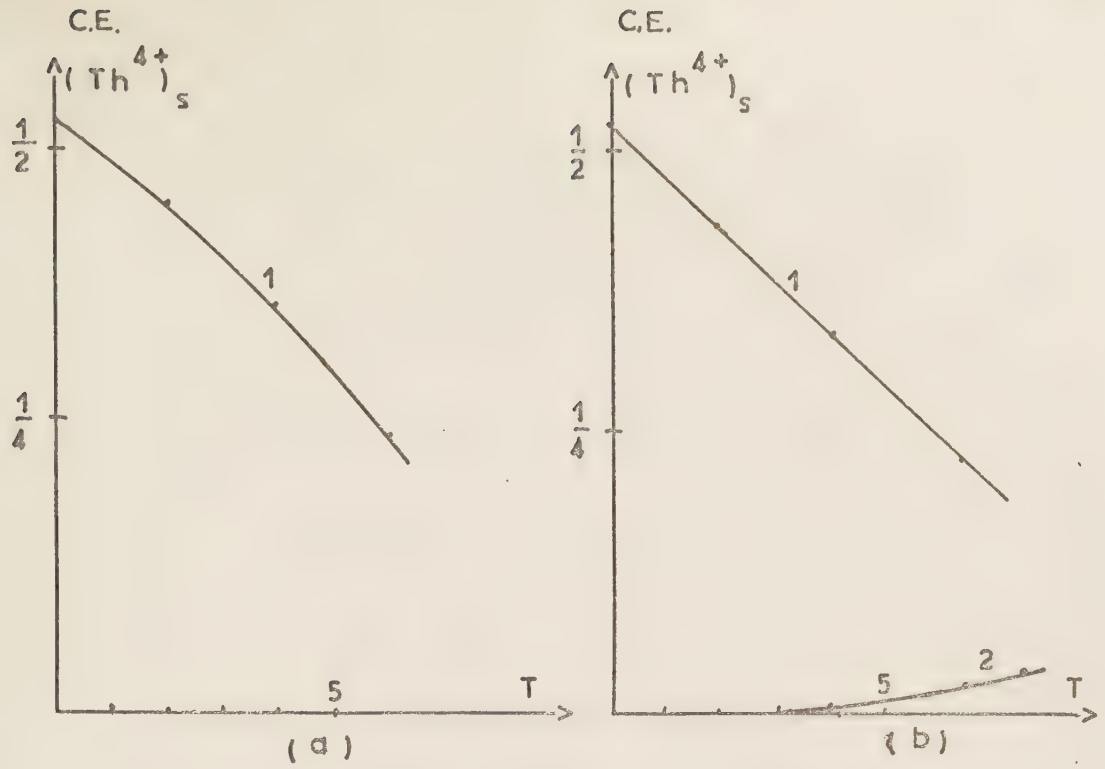
Schéma de l'électrodialyseur à 3 compartiments

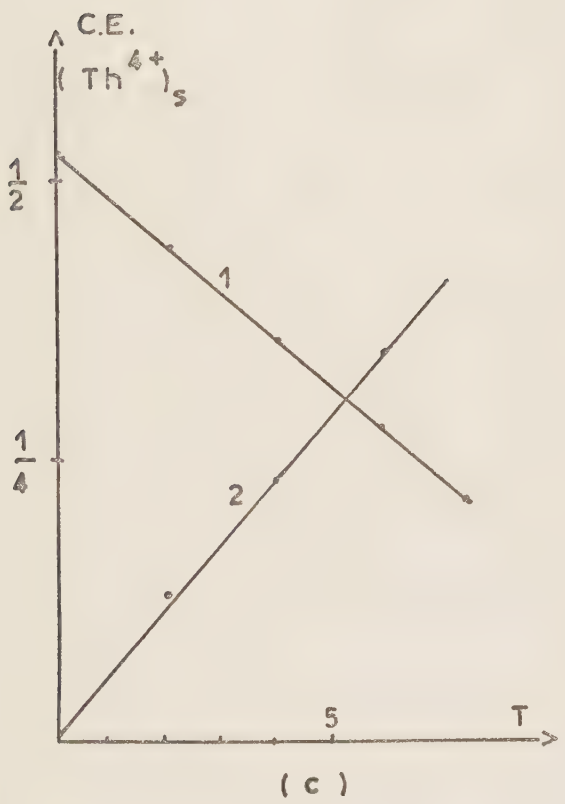
La caractéristique essentielle de l'expérience est la suivante : 3 électrodialyses sont effectuées successivement. Au départ de chacune, les 3 compartiments sont remplis d'une solution nitrique 0,33 N. Dans le compartiment central se trouve le thorium en quantité égale au 1/2 de la capacité thorium de la membrane cationique (déterminée par ailleurs).A la fin de chaque électrodialyse, les solutions sont changées et les membranes réutilisées.

La fig. 27 montre que le thorium, lors de la première électrodialyse ne traverse pas la membrane cationique ; il apparaît lors de la deuxième ; il "passe" lors de la troisième.

Cette expérience montre que le gradient du potentiel électrique ne peut éluer le thorium au travers de la membrane si sa quantité est inférieure à la capacité de l'échangeur.

Avant saturation, les charges fixes neutralisent,ou complexent (selon NAREBSKA) (37), le cation Th^{4+} qui ne subit pas les forces dues au gradient de potentiel électrique (le cation est "bloqué"). Lorsque la concentration en Th^{4+} dans l'échangeur est telle que la totalité des groupes fixes sont "utilisés", il est vraisemblable que le thorium sous forme d'électrolyte absorbé (dont nous avons trouvé au chapitre II qu'il était très important) subit les forces du champ électrique.





Th^{4+} : concentration des compartiments:

1: central

2: cathodique

exprimée en fonction de la capacité de l'échangeur cationique en Th^{4+}

Temps d'électrodialyse en heures

membrane contenant en début d'électrodialyse :

- (a) : H^+ seulement
- (b) : $\frac{1}{2}$ de sa capacité en Th^{4+}
- (c) : la totalité "

Fig : 27 ELECTRODIALYSE Th^{4+}

Ainsi les caractéristiques de la membrane sont profondément modifiées : elle n'échange plus et se comporte comme une paroi inerte ou seuls les cations subissant peu l'influence des charges fixes sont mobiles.

b - Electrodialyse du couple Th^{4+} - UO_2^{++}

L'électrodialyse du couple UO_2^{++} - Th^{4+} a été réalisée dans les conditions suivantes :

- milieu NO_3H 0,33 dans les 3 compartiments de 300 cc
- potentiel imposé 12 volts
- courant résultant < 5 m A/cm2
- membrane cationique préalablement mise en équilibre avec la solution du compartiment central contenant 25 milliéquivalents de UO_2^{++} et 15 milliéquivalents de Th^{4+}.

Le résultat de cette électrodialyse est donné par la fig. 28.

On constate que UO_2^{++} passe mieux qu'en dialyse simple ce qui est normal, car au flux consécutif au potentiel électrochimique, s'ajoute le flux consécutif au potentiel électrique. De même le thorium, du fait de sa concentration relative élevée dans l'échangeur, sous forme d'électrolyte absorbé en particulier, est élué par le champ de potentiel électrique, alors qu'il ne l'était pratiquement pas en dialyse simple.

L'interprétation des résultats d'une telle expérience est délicate.

En effet, un grand nombre de paramètres ne sont pas fixés ; on remarque en particulier :

L'acidité dans les trois compartiments a été suivie, mais non asservie. Le fait d'arrêter l'électrodialyse lorsque la concentration H^+ atteint 0,1 N dans le compartiment central ne nous garantit pas, en particulier la concentration H^+ au niveau des couches de diffusion pendant l'électrodialyse. D'autre part, les concentrations des cations évoluant dans chacun des compartiments, les coefficients de partage à l'intérieur de la membrane évoluent : à chaque instant en effet, du fait des variations des concentrations des solutions

meq/l. compartiment receveur

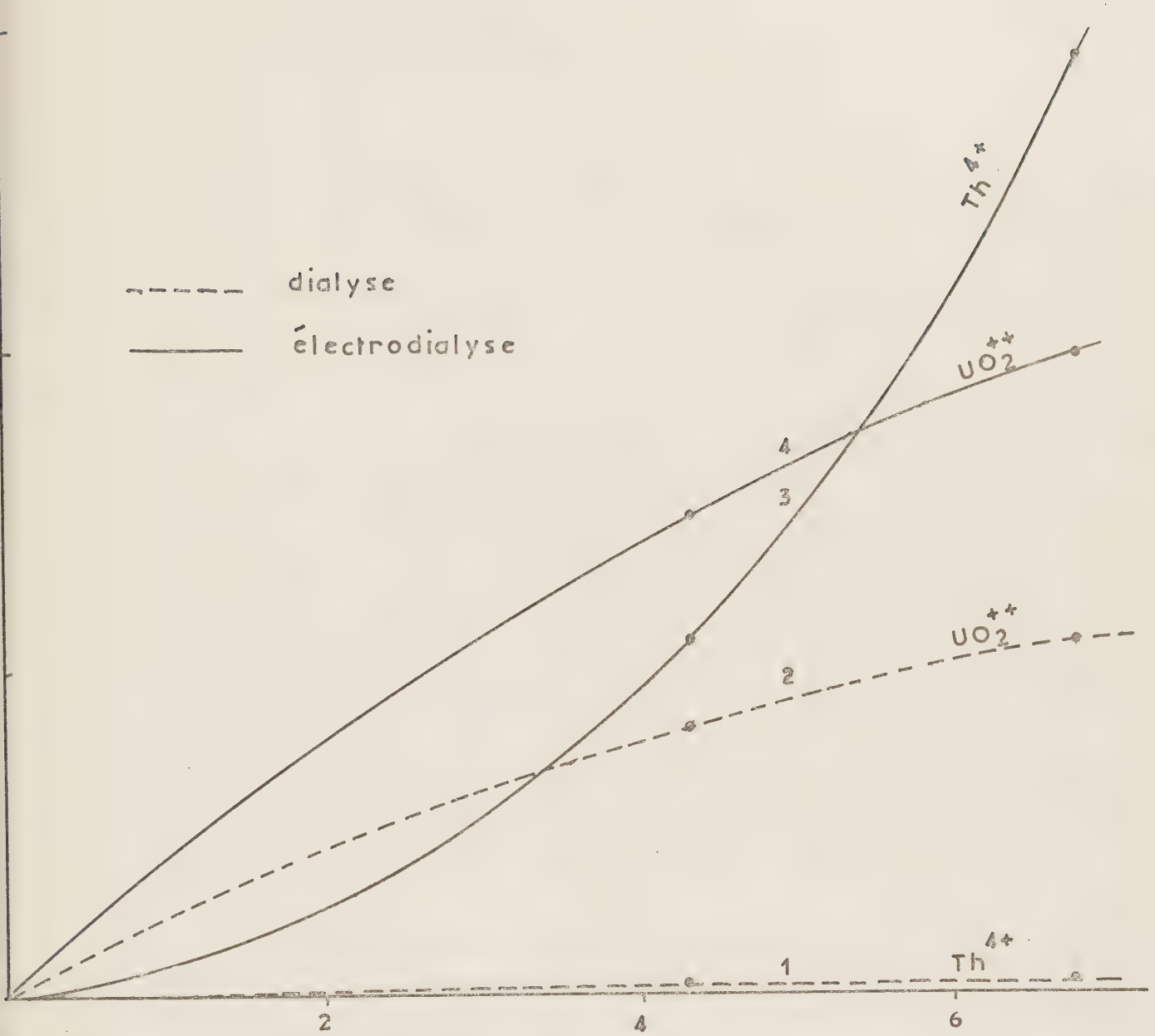


FIG 28 DIALYSE ET ELECTRODIALYSE DU COUPLE URANIUM THORIUM

d'équilibre de part et d'autre de la membrane, un réarrangement de la distribution des ions dans l'échangeur intervient.

En tout état de cause, nous constatons néanmoins un "passage préférentiel" du cation thorium après trois heures d'électrodialyse dans des conditions opératoires déterminées.

Les essais statiques effectués précédemment ne nous permettent pas d'expliquer ces différences de migration des ions dans l'échangeur suivant qu'on opère en dialyse ou en électrodialyse.

Nous rappellerons cependant que nos résultats expérimentaux font apparaître :

- Une concentration Th^{4+} dans la membrane très supérieure à la concentration UO_2^{++} (fig. 24)
- Une quantité d'électrolyte absorbé quatre fois supérieure dans le cas de Th^{4+} (tableau 7), pour des concentrations de solution d'équilibre de 0,05 N. Il est à prévoir que dans le cas du mélange Th^{4+} - UO_2^{++} pour des concentrations de solution d'équilibre plus faibles, le rapport des concentrations de ces ions dans l'électrolyte absorbé est plus grand encore.
- Le passage quasiment nul du cation thorium en électrodialyse lorsque la quantité totale d'ions devant migrer est inférieure à la capacité de la membrane (fig. 27).

Ces différences dans la migration des cations UO_2^{++} et Th^{4+} suivant qu'on opère en dialyse ou en électrodialyse sont la conséquence de la très forte complexation de Th^{4+} et de sa concentration élevée dans l'échangeur. Une fraction importante de ce cation, celle correspondant à la quantité d'électrolyte absorbé subît l'influence du champ électrique en électrodialyse.

c - Empoisonnement

Le fait que la conduction de site en site dans l'échangeur ne soit pas assurée peut-être considéré comme un des aspects caractéristique de l'empoisonnement de la membrane cationique.

La complexation des sites échangeurs entraine une résistance électrique membranaire élevée.

Le problème de savoir si les complexes Th^{4+} - sites fixes sont stables dans la membrane, reste posé ; il s'agit en fait de préciser si, lors de l'apparition du thorium dans le compartiment receveur, en électrodialyse, le thorium "complexé" par les sites fixes est élué et dans quelle proportion. Seules des expériences effectuées avec des isotopes pourraient nous renseigner.

Nous nous sommes attachés à préciser la réversibilité des échanges membrane-solution :

Une membrane sous la forme thorium mise en contact avec une solution de ClNa sous agitation voit sa résistance diminuer très lentement. Dans les mêmes conditions, pour d'autres cations (Mn^{++} par exemple), la membrane retrouve rapidement la résistance sous la forme Na^{+} (tableau ci-dessous)

	Membrane	(sous forme Na^{+} au départ)	(sous forme Th^{4+} au départ)	(sous forme Mn^{++} au départ)
	Solution d'équilibre	ClNa 0,2	ClNa 0,2	ClNa 0,2
Rtt	t = 0	31,80	81	33
	t = 24 h	31,80	74	31,90
	t = 48 h	31,80	70	31,80
	t = 72 h	31,80	62	31,80

(Rtt = résistance solution + membrane)

La résistance résiduelle mesurée (62 Ω au bout de 72 h de contact membrane-solution Cl Na), est caractéristique de la neutralisation des charges fixes par les cations Th^{4+} très peu mobiles ; cette résistance résiduelle devrait disparaître si on équilibrait la membrane avec une solution concentrée d'un autre cation ; c'est ce que nous avons réalisé : la membrane sous forme thorium a été placée sous agitation pendant 24 heures dans HCl 3 N (avec renouvellement des solutions), puis pendant 24 heures dans Cl Na 0,2 N (avec renouvellement des solutions). Dans ces conditions, la résistance mesurée est de 33,28 Ω, ce qui montre qu'en fait tout le thorium de la membrane n'a pas été extrait : la résistance encore élevée est caractéristique de la présence de thorium dans la membrane. Ainsi, après avoir constaté la perte de la propriété d'échangeur d'ions de la membrane, sa résistance électrique élevée, et la difficulté d'éliminer le cation qui en est la cause, nous avons décrit les manifestations de l'empoisonnement d'une membrane cationique.

CONCLUSIONS

La présence de certains cations dans des solutions devant être électrodialysées peut entraîner une perte des caractéristiques essentielles de la membrane échangeuse d'ions.

Celle-ci est donc choisie en fonction des cations présents : en particulier, la capacité d'échange et le taux de pontage de la résine, le volume relatif de la trame par exemple devront être fixés de telle sorte que la permsélectivité, la conductivité et le gonflement soient optimum.

Les membranes échangeuses d'ions du type polystyrène sulfoné ne semblent pas convenir pour les solutions contenant des ions tels que Th^{4+} : elles jouent en effet le rôle d'épurateur ; lorsqu'elles sont saturées, leur rôle d'échangeur ionique disparaît : elles sont empoisonnées.

Même à l'état de traces dans les solutions d'équilibre, certains cations, en présence d'autres cations ont tendance à saturer la membrane : nous l'avons montré pour Th^{4+} et Ba^{++}. On a donc intérêt, après un certain temps d'utilisation à effectuer une régénération du matériau échangeur. Une telle technique serait avantageuse dans le cas du dessalement des eaux par électrodialyse, mais une méthode plus efficace consisterait à effectuer un pré-traitement de l'eau ayant pour but d'éliminer les cations complexants.

Du point de vue théorique, si on peut considérer que le mode de migration des cations monovalents dans la membrane s'effectue principalement de site en site, il n'en va pas de même pour les cations polyvalents où, par exemple pour Th^{4+}, ce mode de migration n'est pas évident.

Le problème de la migration des ions dans les échangeurs est complexe.

Pratiquement, chaque cation a un comportement spécifique. De plus, ce comportement est susceptible d'être considérablement modifié, voire inversé, en fonction des caractéristiques du matériau échangeur.

La voie permettant la connaissance des mécanismes de migration doit être cherchée dans la confrontation permanente et simultanée de modèles théoriques et de résultats expérimentaux.

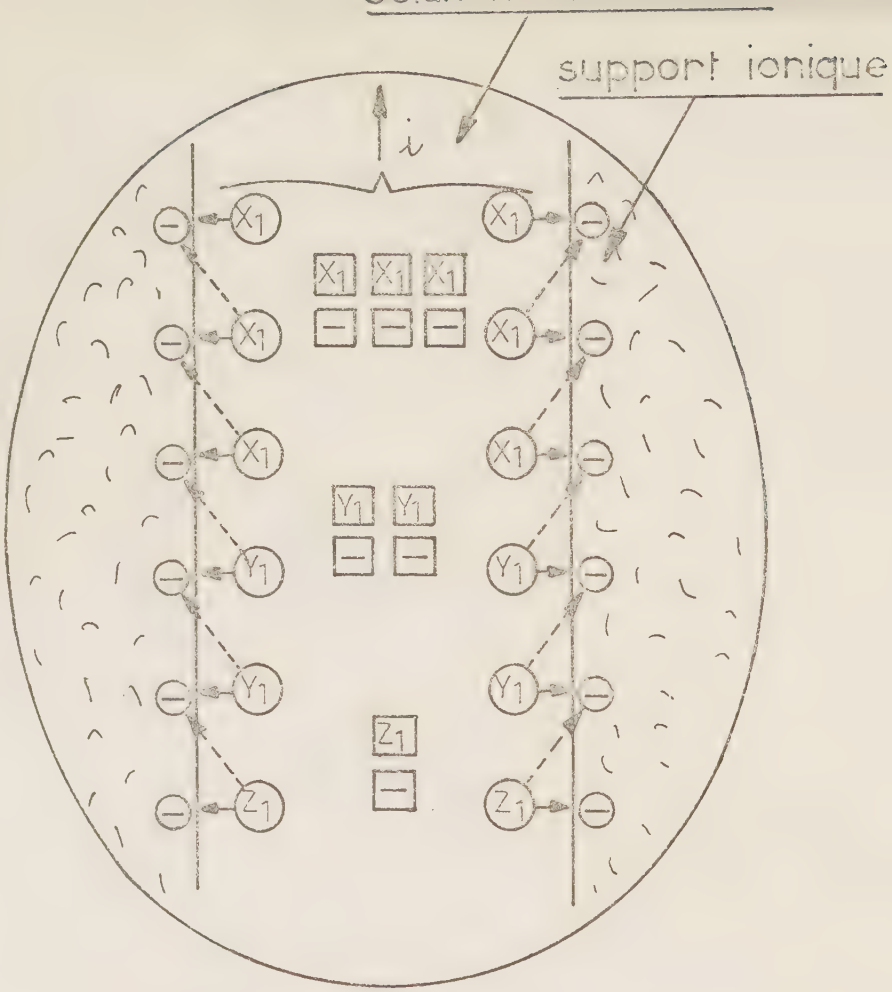
Nous avons essayé, à travers une synthèse de nos résultats expérimentaux, de rejoindre un modèle théorique problable :

On peut en effet, pour un échangeur donné distinguer trois cas, chacun s'adressant à un nombre de cations plus ou moins important et dépendant, en première approximation de la valence des ions :

- les séquences des affinités, des conductivités et des nombres de transport sont identiques ;
- les séquences des affinités d'une part, des conductivités et des nombres de transport d'autre part sont inverses ;
- les séquences des affinités et des conductivités sont inverses, mais, pour un mélange d'ions, le nombre de transport effectif du cation le moins mobile est supérieur au nombre de transport du cation le plus mobile.

La figure(29) résume ces trois cas d'espèces.

En fait, il n'existe pas de barrière dans les modes de migration des différents cations. Une évolution se produit qui donne naissance à une interprétation au moyen de modèles évolutifs : si les modèles à une phase (fig. 3a) sont satisfaisants pour représenter le mode de migration des cations monovalents, par contre, les modèles à deux phases (fig. 3b) rendent mieux compte de la migration des cations fortement chargés.



$\overline{C}_{X_1} > \overline{C}_{Y_1} > \overline{C}_{Z_1}$

$\overline{\mathcal{M}}_{X_1} > \overline{\mathcal{M}}_{Y_1} > \overline{\mathcal{M}}_{Z_1}$

$\overline{\chi}_{X_1} > \overline{\chi}_{Y_1} > \overline{\chi}_{Z_1}$

$\overline{t^+}_{X_1} > \overline{t^+}_{Y_1} > \overline{t^+}_{Z_1}$

1

Légende

X ; Y ; Z ..... cation

1 ; 2 ; 3 ; 4 ..... Valences

⊖ ..... site fixe

Ⓧ ; Ⓨ ; Ⓩ ..... contre-ion

⊟ ..... co-ion

[X] ; [Y] ; [Z] .. cation de l'électrolyte absorbé

$\overline{C}$ ..... concentration des cations

$\overline{\mathcal{M}}$ ..... mobilités des cations

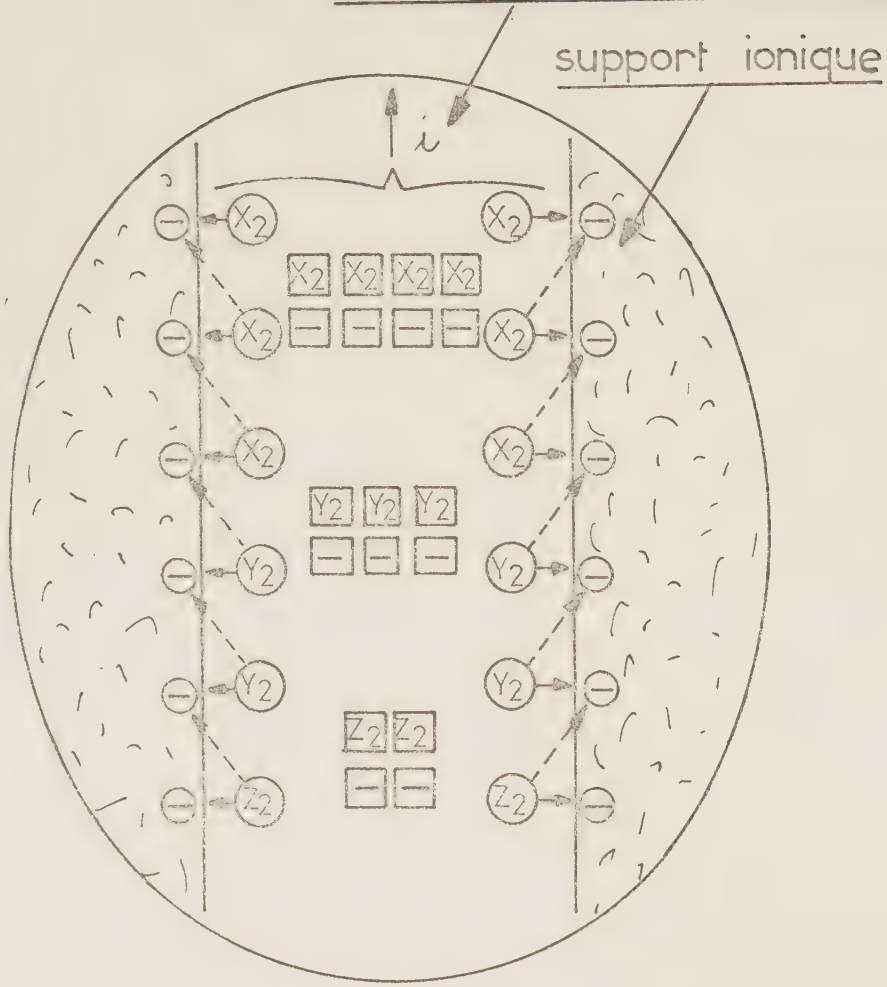
$\overline{\chi}$ ..... conductivités

$\overline{t^+}$ ..... nombres de transport des cations

} dans l'échangeur

△ ..... cations fortement retenus

fig 29 REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA MIGRATION DES IONS DANS L'ECHANGEUR (cas d'espèces).



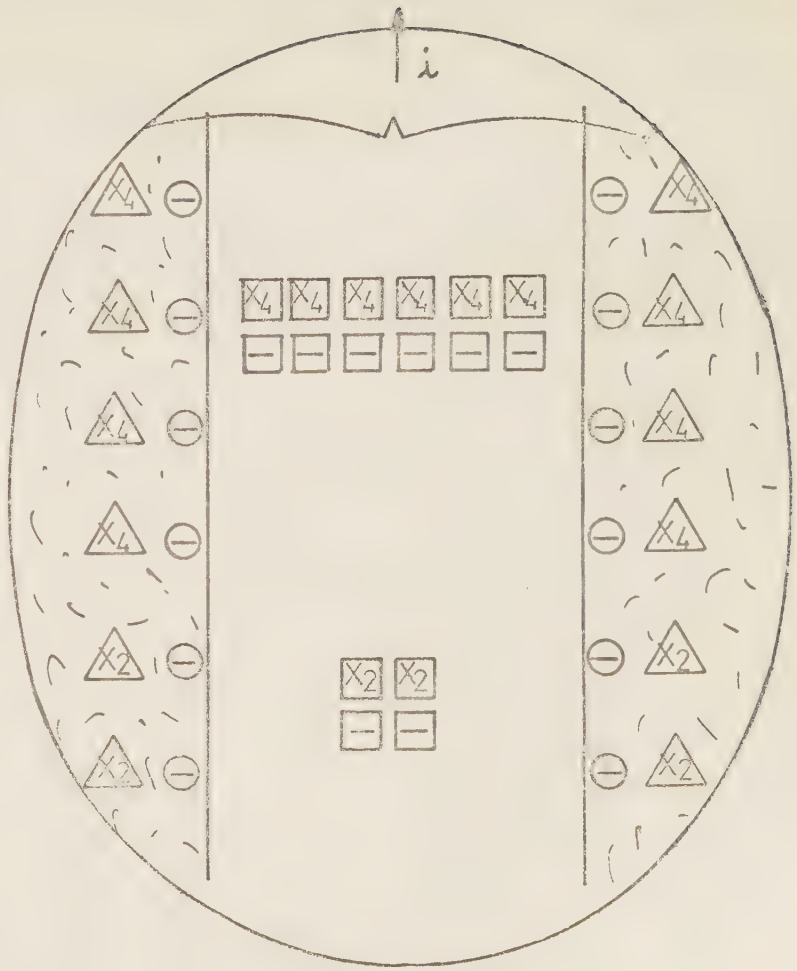
$\overline{C}_{X_2} > \overline{C}_{Y_2} > \overline{C}_{Z_2}$

$\overline{\mu}_{X_2} < \overline{\mu}_{Y_2} < \overline{\mu}_{Z_2}$

$\overline{\gamma}_{X_2} < \overline{\gamma}_{Y_2} < \overline{\gamma}_{Z_2}$

$\overline{t}^{+}_{X_2} < \overline{t}^{+}_{Y_2} < \overline{t}^{+}_{Z_2}$

2



$\overline{C}_{X_4} > \overline{C}_{X_2}$

$\overline{\mu}_{X_4} < \overline{\mu}_{X_2}$

$\overline{\gamma}_{X_4} < \overline{\gamma}_{X_2}$

$\overline{t}^{+}_{X_4} > \overline{t}^{+}_{X_2}$

3

FIG 29 (suite)

BIBLIOGRAPHIE

(1) TREMILLON B. "Les séparations par les résines échangeuses d'ions" Gauthier-Villars, PARIS (1965)

(2) HELFFERICH F., "Ion Exchange" Mc GRAW-HILL, Book Company, INC.NEW-YORK (1962)

(3) KUNIN R., "Ion Exchange resins", John Wiley and Sons, Inc. NEW-YORK (1958)

(4) BARTHELEMY A. , MAUREL A., "Banc d'essai pour membranes échangeuses d'ions ; Application à la détermination des caractéristiques de diverses membranes", Rapport SECA, Commissariat à l'Energie Atomique (1968)

(5) DE KOROSY F., Nature, 191 (1961)

(6) BOURDILLON C., Thèse, PARIS VI (1972)

(7) BOULOT J.F., Thèse, PARIS VI (1972)

(8) KORNGOLD E., Thèse, ROUEN (1967)

(9) DE MARTY J., Faculté des Sciences, ROUEN, travail en cours

(10) BRIERE G. communication personnelle

(11) RICHARD WALLACE A., "Electrical proparties of electrodialysis membranes", Office of saline water, Research and Developpement Progress, Report n° 407 (1968)

(12) BLAEDEL W.J. et HAUBERT T.J., Anal. Chem., 38, 1305 (1966)

(13) BULVESTRE G., Thèse, PARIS (1970)

(14) FONTAINE R., Thèse C.N.A.M. (1962)

(15) SPIEGLER K.S., "Membranes à perméabilité sélective", Colloque organisé par la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, Editions du C.N.R.S. (1969)

(16) COOKE B.A., Electrochim. Acta, 3, 707 (1961)

(17) METAYER M., BOURDILLON C. et SELEGNY E., C.R. Acad. Sci., 272, 1635 (1971)

(18) GUILLOU M., Thèse, PARIS (1968)

(19) TOBIANO V., Thèse, PARIS (1972)

(20) TISELIUS A., KUNKEL H.G., J. Gen. Physiol., 35, 89-118 (1951)

(21) PRIGENT E., Thèse, ROUEN (1967)

(22) SPIEGLER K.S. et CORYELL C.C., J. Phys. Chem. 57, 687 (1953)

(23) GREGOR H.P., SOLLNER K., J. Phys. Chem. 50, 53 (1946)

(24) COUTAGNE D., communication personnelle

(25) Mc. HARDY W.I., MEARES P., Journal of colloïd and interface science, 29, 1 (1969)

(26) KRESSMAN T.R.E. et TYE F.L., Trans. fard. Soc., 59 (1963)

(27) ALVIN G., WINGER, GEORGE W., BODAMER R. et KUNIN R., J. electrochem. Soc., 100, 178 (1953)

(28) TEORELL T., Proc. Doc. Exp. Biol. Med., 33, 382 (1935)

(29) MEYER K.H., SIEVERS J.V., Helv.Chem. Acta, 19, 649 (1936)

(30) ROBINSON R.A., STOKES R.H., "Electrolytes solutions" Butterworths (1959)

(31) HARNED H.S. et OWEN B.B., "The physical chemistry of electrolytic solutions" REINHOLD, NEW-YORK (1963)

(32) NAGASAWA M. et KAWAGA I, "Membrane potentiels of ion exchange membrane", Disc. Farad. Soc. 21, 70 (1956)

(33) SCATCHARD G. et HELFFERICH F., Disc. Farad. Soc., 21, 70 (1956)

(34) TOMBALAKIAN A.S. et GRAYDON W.F., J. Phys. Chem., 70, 11 (1966)

(35) DONNAN F.G., Z. Electrochem., 17, 572 (1911)

(36) BRAUD Ch. Thèse. PARIS (1971)

(37) NAREBSKA A., BASINSKI A. et DABEK R., "Studies on ion exchange membranes. Part II. An attempt of an interpretation of the state of resin at the isoconductance point", ROCZNIKI CHEMI. Ann. Soc. Chim. Polonorum, 41, 1329 (1967)

(38) GEORGE J.H.B. et COURANT R.A., J. Phys. Chem. U.S.A. 71, 2, 246-249 (1967)

(39) SELEGNY E. et PRIGENT E., Bull. Soc. Chim., 564, 3615-20 (1968)

(40) LORIMER J.W., Disc. Faraday Soc., 21, 198 (1958)

(41) KITTELBERGER W.W., J. Phys. and Coll. Chem., 53, 392 (1953)

(42) KWAK, Desalination (1972)

(43) HITOSHI OHTAKI et KAZUO YAMASAKI, Bull. Chem. Soc., Japan 31, 4, 445 (1958)

(44) PODALL H.E. et KINDLEY L.W., "Influence of strongly bound Counter-ions on permselectivite membranes", Office of Saline Water (1967)

(45) SELEGNY E. et FENYO J.C., Bull. Soc. Chim. Fr. 3, (1969)

(46) BONNER O. et SMITH L., J. Phys. Chem., 61, 326 (1957)

(47) HEYMANN E. et O'DONNELL J.J., J. Colloïd Sci., 4, 395 (1949)

(48) CORPEL J., MAUREL A. et HUART A., Précipitation du Plutonium par électro-dialyse", rapport DMCN, CEA (1968)

(49) CLARKE J., MARINSKY J.A., JUDA W. et ROSEMBERG N.W., J. Phys. Chem. 56, 100 (1952)

(50) SPIEGLER K.S., "Ion exchange technology"
NACHOD et SCHBERT, éd. Académi Press, N.Y. (1956)

(51) WYLLIE M.F.J. et KANAMN S.L., J. Phys. Chem. 58, 73 (1954)

(52) KORNGOLD E. et DE KOROSY F., DESALINATION, 8, 195-220 (1970)

(53) DE KOROSY F., DESALINATION, 8, 195-200 (1970)

(54) LEDERER M. et KERTES S., Anal. Chim. Acta, 15, 226 (1956)

(55) SELEGNY E. et METAYER M., J. Macromol. Sci. Chem., A5(3), pp 611-632 (1971)

(56) SELEGNY E. et METAYER M., J. Macromol. Sci. Chem., A5 (3),pp 633-651 (1971)

(57) MICHAELI J. et KATCHALSKY A., J. Pol. Sci., 23, 683 (1957)

(58) BAUMAN W.C. et ELCHHORN J., J. Amer. Chem. Soc., 69, 2830 (1947)

(59) BRIERE G., PIERRE G., J. Chem. Phys., 62, 122 (1965)

(60) SPIEGLER K.S., YOEST R.L., WYLLIE M.R.J., Disc. Far. Soc., 21, 174 (1956)

(61) STEIGER E., Thèse, GRENOBLE (1972)

(62) METAYER M., Thèse, ROUEN (I 969)

(63) ROSEMBERG N.W., GEORGE J.H.B., POTTER W.D., J. Electrochem. Soc., 104, 2, 111-114 (1957)

(64) HEYMAN E., O'DONNEL I.J., J. Colloïd. Sci., 4, 395 (1949)

(65) SCATCHARD G., J. Amér. Chem. Soc., 75, 2883 (1953)

(66) MAUREL A. Rapport SECA 68-140, C.E.A. (1968)

(67) DE KOROSY F. et ZEIGERSON E. J. Phys. Chem., 71, 3706 (1967)

(68) DE KOROSY F., J. Appl. Poly. Sci., 7, 1265 (1963)

(69) FOUCHE H. et MAUREL A. Rapport SECA 142, C.E.A. (1968)

(70) SELEGNY E., communication privée

Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le 15. 2. 73

le Président de la thèse

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

le Président de l'Université
Scientifique et Médicale